

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**H. GEIGER**

106. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 24 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 1. SEPTEMBER 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

# Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Verfügung zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

## Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

### Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

## Untersuchungen von Raman-Verschiebungen bei Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Lösungen.

Von **G. B. Banerjea**, M. Sc., Ph. D. und **B. Mishra**, M. Sc.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Es wurden photometrische Messungen von Absorptions- und Fluoreszenzbanden des Anthracen in verschiedenen organischen Lösungen ausgeführt. Unter der Voraussetzung, daß die Absorptionsbanden den anregenden Linien und die Emissionsbanden den verschobenen Banden entsprechen, analog zu den Raman-Spektren, werden die Wellenzahldifferenzen berechnet. Diese Differenzen stimmen gut mit denen überein, die man durch gewöhnliche Raman-Spektren für die verschiedenen Lösungsmittel erhält.

*Einleitung.* Bei einer Untersuchung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Didym-Glas kamen Prasad, Bhattacharya und Chatterjee<sup>1)</sup> zu dem bedeutungsvollen Schluß, daß man die ultraroten Frequenzen des Glases dadurch erhalten kann, daß man die Frequenzdifferenzen zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzbanden, die durch weißes Licht angeregt werden, betrachtet. Dieser Prozeß entspricht der Anregung von Raman-Spektren; die Absorptionsbanden sind die anregende Strahlung, die Fluoreszenzbanden sind, ähnlich wie die Raman-Linien, die Emissionsbanden. Prasad und Bhattacharya<sup>2)</sup> benutzten vor ganz kurzer Zeit dieselbe Methode, als sie ihre Untersuchungen auf Lösungen mit Spuren von Kaliumpermanganat ausdehnten. Sie erhielten die üblichen Werte der Raman-Verschiebungen für das reine Lösungsmittel und weiter bestimmte Kombinationen. Die Spuren des vorhandenen gelösten Stoffes dienten als optischer Katalysator.

Wir haben sorgfältig die Fluoreszenz und Absorption von einigen gewöhnlichen fluoreszierenden Lösungen untersucht mit der Absicht, die Gültigkeit der Theorie zu zeigen.

Um gute Ergebnisse zu erhalten, müssen die Absorptionsbanden scharf sein; sonst können die Absorptionsmaxima nicht genau bestimmt werden. Anthracen löst sich in einer sehr großen Anzahl von organischen Lösungsmitteln; es entstehen dabei stark fluoreszierende Lösungen. Anthracen selbst fluoresziert auch. Die Absorptionsbanden (für gewöhnlich vier) sind scharf, ebenso die Fluoreszenzbanden. Um Fluoreszenz zu erregen, muß das Licht eine kürzere Wellenlänge als  $0,4 \mu$  enthalten. Da der Quecksilberbogen neben schwachem kontinuierlichem Licht eine große Anzahl

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **98**, 324, 1935. — <sup>2)</sup> Nature (London) **138**, 510, 1936.

von Linien im Gebiet der Absorptionsbanden des Anthracen hat, fanden wir ihn sehr geeignet zur Anregung der Fluoreszenz in Anthracenlösungen. Vorarbeiten zeigten, daß sich das Zentrum der Absorptionsmaxima mit wachsenden Konzentrationen zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, und daß die Banden diffuser werden. Dies führte uns dazu, die Absorptionsmaxima für jede der verwandten Lösungen zu bestimmen.

*Experimentelle Anordnungen.* Die bei unserer Arbeit benutzten Chemikalien waren von besonders reiner Qualität und wurden außerdem durch Destillation gereinigt. Zu den reinen Lösungsmitteln wurden 2 bis 4 Tropfen

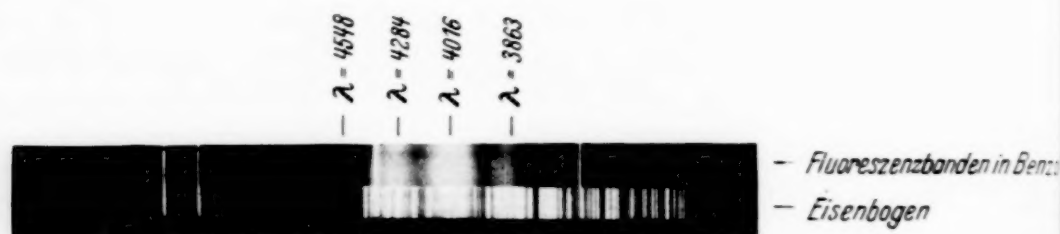


Fig. 1.

einer konzentrierten Anthracenlösung hinzugefügt. Die so hergestellten Lösungen wurden in ein Woodsches Rohr aus weichem Natriumglas gefüllt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe mit einer Lichtstärke

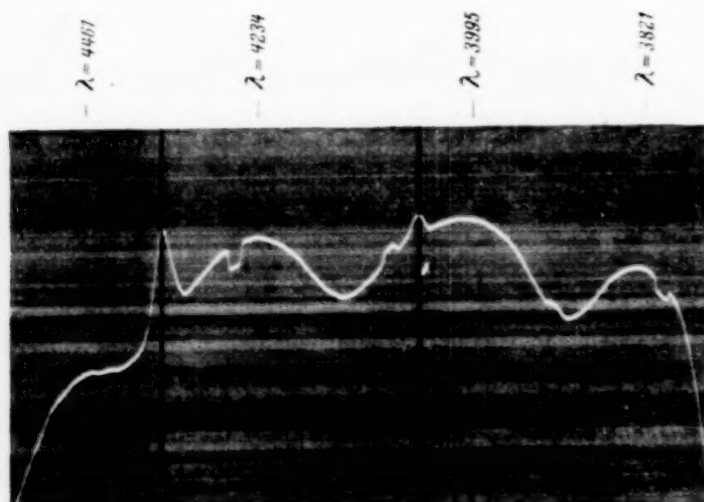


Fig. 2. Photometerkurve oder Fluoreszenzbanden von Anthracen in Äthylalkohol.

von 3000 C. P., die parallel nahe am Versuchsrohr angebracht wurde. Das Fluoreszenzlicht aus der Woodschen Röhre wurde auf den Schlitz eines Hilger- $E_2$ -Quarzspektrographen konzentriert. Die Fluoreszenzbanden wurden mit panchromatischen Ilford-Platten schwacher Gradation auf-

genommen. Der Erfolg der späteren photometrischen Auswertungen der Negative hängt sehr stark von der Belichtungszeit ab, die für die verschiedenen Lösungen zwischen einer Minute und einer halben Stunde lag. Bei derartig kleinen Belichtungszeiten konnten die Raman-Linien, die durch die Quecksilberlinien entstanden, leicht ausgesondert werden. Fig. 1, eine Wiedergabe des Originalnegativs, zeigt die Fluoreszenzbanden bei Benzol. Auch die starken Quecksilberlinien sind hier zu erkennen.

Die Maxima der Emissionsbanden sind mit einem Zeiss'schen Registrierphotometer bestimmt worden, wobei die Quecksilberlinien als Bezugslinien benutzt wurden. Eine Streuung bei der Bestimmung der Bandenmaxima in der Photometerkurve ist schwer zu vermeiden. Für die verschiedenen Registrierungen derselben Lösungen wurden Differenzen in der Größenordnung von  $5 \text{ \AA}$  oder 30 Wellenzahlen gefunden. Die Maxima der Absorptionsbanden wurden für die benutzten Lösungen wie üblich bestimmt, die Lagen der Maxima für verschiedene Lösungen weichen etwas voneinander ab.

Um die Emissionsbanden des Anthracen selbst aufzunehmen, wurde eine starke Lösung in Äther hergestellt. Nach Einfüllung in eine enge Glaszelle ließ man den Äther verdampfen. Man erhielt einen gleichmäßigen Niederschlag an den inneren Wänden. Danach wurde die Zelle von einer Seite belichtet und das Fluoreszenzlicht gesammelt. Die Absorptionsbanden des Anthracen sind um etwa  $150 \text{ \AA}$  nach längeren Wellenlängen hin gegenüber denen der Lösungen verschoben, aber von der gleichen Art. Die Fluoreszenzbanden sind dagegen völlig von denen der Lösungen verschieden.

*Experimentelle Ergebnisse.* In den folgenden Tabellen sind die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden zusammengestellt. Auch die Wellenzahldifferenzen sind angegeben. Diese Differenzen sollen nach der Theorie den natürlichen Ultrarotfrequenzen oder Kombinationen der Ultrarotfrequenzen des Lösungsmittels entsprechen. Die aus dem Raman-Effekt bestimmten ultraroten Wellenzahlen sind zum Vergleich außerdem angegeben. Die Übereinstimmung dieser Werte spricht für die Theorie. Bei der Betrachtung von Anthracen allein wurde bei der Berechnung ebenso vorgegangen. Die Wellenzahldifferenz muß in diesem Fall als der ultraroten Frequenz des Anthracenmoleküls entsprechend angesehen werden, über sie existieren keine Angaben.

*Diskussion.* Bei dieser Methode gleichen die Absorptionsbanden der einfallenden Strahlung, dagegen die Emissionsbanden den verschobenen Banden, deren Frequenzdifferenz der ultraroten Frequenz des Lösungs-

mittels entspricht. Die quantitative Übereinstimmung, die in den Tabellen zu erkennen ist, rechtfertigt diese Behauptung völlig. Nicht nur die ultraroten Frequenzen des Lösungsmittels, die aus dem Raman-Effekt mit monochromatischer Strahlung zu bestimmen sind, können aus den Emissionsbanden entnommen werden, sondern auch die harmonischen und Kombinationsfrequenzen erscheinen bei diesem Verfahren. In dieser Beziehung ist also ein Unterschied vorhanden zu den wie üblich angeregten Raman-Spektren.

Tabelle 1. Anthracen in Äthylalkohol.

Absorptionsbande	Fluoreszenzbande	Ultrarotfrequenz (beobachtet)	Entspr. Ultrarot- frequenz aus dem Raman-Effekt <sup>1)</sup>
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$
26 525	23 619 (7)	2906	2929
26 525	25 031 (10)	1494	1470
28 090	22 417 (2d)	5673	2872 + 2872
28 090	23 619 (7)	4471	1470 + 2973
28 090	26 171 (5)	1919	1470 + 450
29 568	23 619 (7)	5949	2973 + 2973
29 568	26 171 (5)	3397	2929 + 450

Mittelwerte  $\Delta \nu$  aus den vorliegenden Beobachtungen für Alkohol:

458, 1494, 2837, 2916, 2977.

$\Delta \nu$  aus dem Raman-Effekt:

450, 1470, 2872, 2929, 2973.

Tabelle 2. Anthracen in Benzol.

Absorptionsbande	Fluoreszenzbande	Ultrarotfrequenz (beobachtet)	Entsprechende Frequenzdifferenz aus dem Raman-Effekt <sup>2)</sup>
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$
26 469	25 888	581	606
26 469	24 900	1569	1584
26 469	23 343	3126	3164
26 469	21 088	5381	2928 + 2460
26 469	20 803	5666	3046 + 2617
27 823	21 431	6392	3183 + 3183
27 823	24 900	2923	2928
27 823	25 888	1935	992 + 992
29 412	23 343	6069	3046 + 3046
29 412	24 900	4512	1584 + 2928
29 412	25 888	3524	606 + 2928
30 675	25 888	4787	1603 + 3164

Mittelwerte  $\Delta \nu$  aus den vorliegenden Beobachtungen für Benzol:

581, 968, 1569, (1603), 2631, 2923, 3035, 3162.

$\Delta \nu$  aus dem Raman-Effekt:

606, 992, 1584, 1603, 2617, 2928, 3046, 3164.

<sup>1)</sup> Indian Journal of Physics IV, 195, 1929/30. — <sup>2)</sup> Physical Review 36, 1431, 1930.

Tabelle 3. Anthracen in Äthyläther.

Absorptionsbande	Fluoreszenzbande	Ultrarotfrequenz (beobachtet)	Entsprechende Frequenzdifferenz aus dem Raman-Effekt <sup>1)</sup>
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
26 596	23 574	3022	3026
26 596	26 164	432	439
28 169	22 396	5773	2873 + 2873
28 169	25 012	3157	3123
29 533	23 574	5959	2982 + 2982
30 769	25 012	5757	2873 + 2873
30 769	26 296	4473	1455 + 3026

Mittelwerte  $\Delta\nu$  aus den vorliegenden Beobachtungen für Äthyläther:  
432, 1451, 2883, 2980, 3022.

$\Delta\nu$  aus dem Raman-Effekt:

439, 1455, 2873, 2982, 3026.

Tabelle 4. Anthracen in Ortho-Xylol.

Absorptionsbande	Fluoreszenzbande	Ultrarotfrequenz (beobachtet)	Entsprechende Frequenzdifferenz aus dem Raman-Effekt <sup>1)</sup>
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
26 489	23 391	3098	3059
26 489	24 858	1631	1604
26 489	25 907	582	586
27 855	24 858	2997	2920
27 855	21 940	5915	2920 + 2920
29 508	23 391	6117	3059 + 3059

Mittelwerte  $\Delta\nu$  aus den vorliegenden Beobachtungen für Ortho-Xylol:  
582, 1631, 2958, 3078.

$\Delta\nu$  aus dem Raman-Effekt:

586, 1604, 2920, 3059.

Tabelle 5. Anthracen allein.

Absorptionsbande	Fluoreszenzbande	Ultrarotfrequenz	Wahrscheinliche Kombinationen
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	
25 490	23 613	1877	
25 490	22 417	3073	
25 490	18 839	6651	2 mal 3330
25 490	17 559	7931	2 mal 3073 + 1877
26 947	23 613	3334	
26 947	20 371	6576	2 mal 3288
28 474	22 417	6057	2 mal 3029

Mittelwerte  $\Delta\nu$  aus den vorliegenden Beobachtungen für Anthracen:  
1877, 3029, 3073, 3288, 3330.

<sup>1)</sup> Indian Journal of Physics IV, 195, 1929/30.

Dieses Verfahren ist nicht so genau. Aber es kürzt die Belichtungszeit beträchtlich ab. Eine Belichtung von 10 bis 15 Minuten mit einer fluoreszierenden Lösung genügt im allgemeinen.

Wir haben auch Lösungen von Eosin und Fluorescein in Wasser, Alkohol und Glycerin untersucht. Für jede dieser Lösungen ist die Absorp-

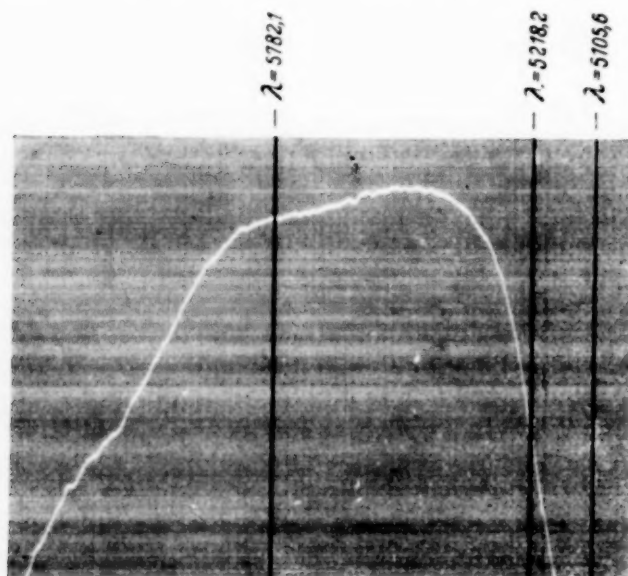


Fig. 3. Photometerkurve der Fluoreszenzbanden von Eosin in Wasser.

tionsbande sehr breit, Ausdehnung über mehr als 100 Å.

Fig. 3 zeigt die Photometerkurve der Fluoreszenzbanden von Eosin in Wasser. Die Kurve zeigt deutlich die Anwesenheit von einigen sich überlagernden Banden. Gerade dieses Ergebnis war nach der theoretischen Überlegung zu erwarten. Eine Emissionsbande sollte wenigstens so breit wie eine Absorptionsbande sein, und da mehrere ultrarote Frequenzen an diesem Prozeß teilhaben, muß

das Fluoreszenzlicht auf Grund der sich überlagernden Banden sehr breit sein. Bei solch einer Lösung ist es nicht möglich, die ultraroten Frequenzen des Lösungsmittels zu berechnen. Die Photometerkurve der Emissionsbanden von Eosin in Äthylalkohol und Glycerin und ebenso von Fluorescein in Wasser, Alkohol und Glycerin zeigen das Vorhandensein von sich überlagernden Banden, und damit ist hier keine Berechnung möglich.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß der gelöste und der lösende Stoff so gewählt werden können, daß die Absorptionsbande oder -banden scharf sind. Wir haben Anthracenlösungen geeignet gefunden. Prasad und Bhattacharya haben gute Ergebnisse mit  $\text{KMnO}_4$  erhalten, das in einer Anzahl von Lösungsmitteln löslich ist und scharfe Absorptionsbanden hat.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um Professor Prasad vom Science College (Patna) unseren Dank dafür auszusprechen, daß wir dort ein Mikrophotometer benutzen durften. Einer von uns (Mishra) ist dem Direktor der Public Instruction von Orissa für ein Forschungsstipendium zu Dank verpflichtet.

## Der amorphe Zustand der Metalle.

Von **J. Kramer** in Ankara (Türkei).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juni 1937.)

Jedes Metall läßt sich unterhalb einer bestimmten Temperatur in den amorphen Zustand überführen, in dem die Eigenschaften des Elements grundlegend verschieden sind von denen im kristallinen Zustand, also im normalen Metall. Durch Erhitzen auf diese Temperatur geht die amorphe Modifikation in das normale Metall über, wobei sich die Eigenschaften sprunghaft ändern. Es werden die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Herstellung und dem Nachweis der amorphen Modifikation besprochen und die einzelnen Methoden zur Überführung in den amorphen Zustand mit ihren Vor- und Nachteilen dargelegt. Für die Metalle, bei denen die Herstellung der amorphen Phase bisher gelang, werden die Umwandlungstemperaturen angegeben und gezeigt, daß die Überführung aller Metalle in den amorphen Zustand nur eine Frage der vorhandenen experimentellen Mittel ist.

*Einleitung.* In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß es bei einer Reihe von Metallen möglich ist, sie in den amorphen Zustand überzuführen. In diesem Zustand sind die Eigenschaften des Metalls vollkommen verändert; beim Erwärmen auf eine für jedes Metall charakteristische Temperatur wandelt sich die amorphe Phase in den normalen kristallinen Zustand um, wobei die Eigenschaften des gewöhnlichen Metalls auftreten.

Inzwischen sind diese Versuche weitergeführt worden. Es wurde dabei erstens die Zahl der Metalle, bei denen die Herstellung der amorphen Modifikation gelang, vermehrt und zweitens die Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation näher untersucht und ferner der Mechanismus der Umwandlung vom amorphen in den kristallinen Zustand klarzulegen versucht. Bei diesen Untersuchungen haben sich Resultate ergeben, die geeignet erscheinen, das Metallproblem von einer anderen als bisher üblichen Seite anzufassen, und die außerdem schon verschiedene bisher offene Fragen einer Lösung näherbringen konnten.

Es sollen jetzt in einigen Arbeiten die Resultate und Überlegungen dieser Untersuchungen dargelegt werden, auch wenn in vielem der unfertige Charakter der Untersuchungen zum Ausdruck kommt, ein Umstand, der durch die Fülle der Probleme und den Mangel an Mitteln bedingt ist.

<sup>1)</sup> J. Kramer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 37, 1934; in dieser und den nächsten Arbeiten mit (I) bezeichnet.

Da aber im hiesigen Institut, das erst im Aufbau begriffen ist, die Fachzeitschriften nur sehr beschränkt zur Verfügung stehen, ist es möglich, daß die eine oder andere Angabe in dieser und den folgenden Arbeiten überholt ist.

Zu Anfang dieser Arbeit sei ausdrücklich betont, daß sich alle Angaben, besonders über die Umwandlungstemperatur, sowohl in dieser als auch in der vorangegangenen Arbeit (I) nur auf Schichten von genügender Dicke beziehen. Die Eigenschaften dünnster Schichten leiten sich zwar aus denen dickerer ab, aber quantitativ sind sie anders. Es kann daher in dem Verhalten dünnster Schichten und den Angaben dieser Arbeiten kein Widerspruch erblickt werden. Diesem Gegenstand wird eine besondere Arbeit gewidmet werden.

*Das amorphe Metall.* Die amorphe Metallmodifikation<sup>1)</sup> ist aufgebaut aus nichtionisierten Metallatomen, die in regelloser Verteilung angeordnet sind. Im Gegensatz dazu besteht die normale metallische Modifikation aus Atomen, die — wenigstens bei den guten Metallen — alle ein oder mehrere Elektronen abgegeben haben, und die die Punkte eines regelmäßigen Gitters bilden. Die abgespaltenen Elektronen sind mehr oder weniger frei im Metallgitter beweglich und bedingen die gute Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität. Die amorphe Metallmodifikation kann aufgefaßt werden als ein Gas, bei dem die van der Waalsschen Kräfte so groß sind, daß eine äußere Druckwirkung zum Zusammenhalten der Atome nicht mehr nötig ist. Wir werden sehen, daß alle Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation ihr Analogon bei den wirklichen Gasen haben, wenn auch die quantitativen Unterschiede sehr groß sind, so daß man zunächst die Verwandtschaft nur schwer erkennen kann.

Die physikalischen Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation sind wesentlich festgelegt erstens durch das Fehlen der freien Elektronen, ganz gleichgültig, wie man sich die Existenz der freien Elektronen vorstellt, zweitens durch das Fehlen des kristallinen Aufbaues. Da durch das Fehlen

---

<sup>1)</sup> Der Ausdruck „amorphe Metallmodifikation“ ist ein Widerspruch, da diese Modifikation nicht mehr die typischen Eigenschaften des *metallischen* Zustandes hat, wie gute Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, Metallglanz usw. Der Kürze halber sollen die Ausdrücke „amorphes Metall“ und „amorphe Metallmodifikation“ beibehalten werden, da sie kaum mißzuverstehen sind. Ebenso ist ja auch der Ausdruck „Metallatom“ falsch, wenn vom Atom im dampfförmigen Zustand oder im Elektrolyten die Rede ist, da der metallische Zustand nicht schlechthin die Eigenschaft eines Elements ist, sondern nur die Eigenschaft für eine bestimmte Phase dieses Elements, die allerdings bei vielen Elementen der häufigste Zustand ist.

der Kristallstruktur besonders die mechanischen Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation festgelegt werden, zu deren Bestimmung größere Materialmengen nötig sind als bisher im allgemeinen leicht hergestellt werden konnten, sind besonders die Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation untersucht, die auf den Mangel an freien Elektronen zurückzuführen sind. Da die besonderen Eigenschaften der Metalle gegenüber den Nichtmetallen durch die freien, also Leitungselektronen bestimmt werden, treten die Unterschiede zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand eines Metalls besonders in diesen Eigenschaften in die Erscheinung.

Am auffälligsten unter den Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation ist die schlechte Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Im Idealfalle müßte eine amorphe Metallschicht einen unendlich großen Widerstand haben, da keine Elektronen zum Elektrizitätstransport vorhanden sind. Wenn dieser Idealfall auch nicht erreicht werden kann, so ist es bei manchen Substanzen doch möglich, den spezifischen Widerstand so weit heraufzusetzen, daß er in derselben Größenordnung liegt wie der vieler technisch gebrauchter Isolatoren.

Das Fehlen der freien Elektronen verändert auch die optischen Eigenschaften einer amorphen Metallmodifikation gegenüber dem kristallinen Metall grundlegend. Man erkennt sehr deutlich beim Vergleich einer amorphen und einer kristallinen Schicht das Fehlen des Metallglanzes im amorphen Zustand ebenso wie auch die optische Durchlässigkeit dünner Schichten gegenüber einer kristallinen Schicht vollkommen verändert ist. Eine genügend dünne amorphe Schicht ist durchweg gelblich-bräunlich durchsichtig, während durch Überführung der amorphen Schicht in das kristalline Metall diese Farbe in die für das betreffende Metall eigentümliche umschlägt.

Wie in (I) näher ausgeführt worden ist, läßt sich eine amorphe Metallmodifikation durch Erwärmen in das normale kristalline Metall umwandeln. Die Umwandlung geschieht bei einer ganz bestimmten, für jedes Metall charakteristischen Umwandlungstemperatur. Man muß allerdings voraussetzen, daß die Schicht eine genügende Dicke hat, da in dünnsten Schichten Besonderheiten vorliegen, wie in der anschließend erscheinenden Arbeit dargelegt werden soll. Als Materialkonstante kann die Umwandlungstemperatur nur dann angesehen werden, wenn die Dicke der Schicht eine ganz bestimmte Größe überschritten hat. In der vorliegenden Arbeit ist unter Umwandlungstemperatur immer die Materialkonstante verstanden, es sind also immer genügend dicke Schichten betrachtet. Wie schon aus (I) zu entnehmen ist, ist die Höhe der Umwandlungstemperatur

für die metallischen Eigenschaften des betreffenden Metalls, besonders also für gute Leitfähigkeit von Wärme und Elektrizität und für die damit zusammenhängenden Eigenschaften, maßgebend.

Die Umwandlungstemperaturen der Metalle liegen etwa zwischen 30 und 1000° K, wobei aber nach oben keine feste Grenze gezogen werden kann, ein Umstand, der damit zusammenhängt, daß man auch für den Übergang von metallischen zu nichtmetallischen Elementen im periodischen System keine feste Grenze ziehen kann. Da zu den Versuchen als tiefste Temperatur die Temperatur der flüssigen Luft zur Verfügung stand, konnten nur solche Metalle in genügender Dicke in den amorphen Zustand übergeführt werden, bei denen die Umwandlungstemperatur oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft liegt. Einzig und allein in diesem Mangel an experimentellen Mitteln ist es begründet, daß bisher nicht für alle Metalle die Umwandlungstemperatur bestimmt worden ist. Die Umwandlungstemperaturen unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft können nach einer in (I) angegebenen Formel berechnet werden, was wenigstens bei guten Metallen mit einiger Sicherheit möglich ist; denn erstens fielen bisher bei den guten Metallen die experimentell gefundene Umwandlungstemperatur ziemlich genau mit der berechneten zusammen, und zweitens widerstanden gerade solche Metalle der Überführung in den amorphen Zustand, bei denen nach der Formel die Umwandlungstemperatur unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft liegt, so daß mit der Gültigkeit der angegebenen Formel wenigstens für mittlere Temperaturen gerechnet werden muß.

Der Übergang einer amorphen Metallmodifikation in das kristalline Metall kann in zwei Schritte aufgeteilt werden; zunächst müssen den Atomen der amorphen Phase die Leitungselektronen abgerissen werden, und danach kann erst die Kristallisation einsetzen, die das amorphe Metall in das normale überführt. Das Abreißen der Leitungselektronen durch Wärmezufuhr (sie ist, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, auch durch jede andere Energieform möglich) entspricht vollkommen der Ionisierung von Metallatomen im dampfförmigen Zustand. Die sich anschließende Kristallisation ist als Folgeerscheinung an die Ionisierung anzusehen, da erst nach der Ionisierung der Metallatome die metallischen Bindungskräfte auftreten können, die die Anordnung der Ionen zu einem regelmäßigen Gitter bewirken. Die Ionisierung der amorphen Phase durch Temperaturerhöhung wäre an sich reversibel, wie auch die Ionisierung der Gase in der Flamme beim Abkühlen wieder zurückgeht. Nur durch die sich der Ionisierung anschließende Kristallisation wird der Vorgang irreversibel. Wird der vollkommene Übergang in den kristallinen Zustand, der besonders in dünnen

Schichten eine gewisse Zeit beansprucht, nicht abgewartet, so ist dadurch die Ionisierung teilweise reversibel, was sich in einem Zurückgehen der Leitfähigkeit beim Abkühlen unter die Umwandlungstemperatur äußert.

Über den Mechanismus der Umwandlung unterrichtet am eindrucksvollsten die gleichzeitige Untersuchung der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle, die beim Eisen näher durchgeführt wurde. Der amorphe Zustand des Eisens und des Nickels und ihre Überführung in das normale Metall ist schon in (I) besprochen worden. Amorphes Eisen sowohl wie amorphes Nickel sind nicht ferromagnetisch. Der Ferromagnetismus setzt bei der gleichen Temperatur ein wie die elektrische Leitfähigkeit. Aber es besteht ein ganz bezeichnender Unterschied im Auftreten beider Eigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit setzt beim Erreichen der Umwandlungstemperatur sprunghaft ein, bei

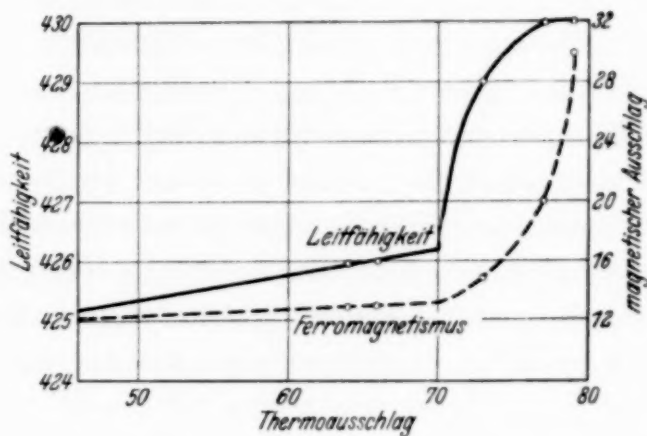


Fig. 1.

steigender Temperatur schließt sich eine immer langsamer werdende Leitfähigkeitsverbesserung an, bis diese bei vollkommener Umwandlung entsprechend dem normalen Temperaturkoeffizienten in eine Verringerung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur übergeht. Die plötzliche Leitfähigkeitsverbesserung ist auf das Auftreten der freien Elektronen zu schieben, während die sich anschließende langsame Verbesserung hauptsächlich durch die Bildung und Verbesserung des kristallinen Aufbaues entsteht. Da der eine Vorgang durch den anderen bedingt ist, können beide natürlich nicht voneinander getrennt werden. Bei den magnetischen Eigenschaften liegen die Verhältnisse anders. Das Auftreten der freien Elektronen ist nicht mit dem Entstehen des Ferromagnetismus verknüpft, er entsteht erst bei der Bildung des kristallinen Aufbaues. Bei gleichzeitiger Untersuchung der elektrischen und der magnetischen Eigenschaften einer Schicht ist daher die erste starke Leitfähigkeitsverbesserung beim Erreichen der Umwandlungstemperatur nur mit einer geringen Verbesserung der magnetischen Eigenschaften verbunden, während die sich anschließende kleine Verbesserung der Leitfähigkeit, die auf die Bildung des kristallinen Aufbaues zurückzuführen ist, von dem schnellen Anwachsen des Ferromagnetismus

begleitet ist. In der Fig. 1 sind für eine Eisenschicht die elektrische Leitfähigkeit und der Ferromagnetismus angegeben; beide Eigenschaften wurden gleichzeitig und an ein und demselben Material gemessen. Die Schicht wurde durch Kathodenzerstäubung gewonnen und auf einem mit Silberelektroden versehenen Glasstreifen niedergeschlagen, der an einem Galvanometerband aufgehängt war. Die zweite Stromzuführung wurde wie beim Galvanometer durch eine Spirale gebildet, so daß der Glasstreifen frei schwingen konnte. Das Ganze war von einem elektrischen Ofen umgeben, der gegenüber dem Glasstreifen einen Spalt freiließ. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das in der Nähe des Drehpunktes angebracht war. Die magnetische Eigenschaft der Schicht wurde aus dem Ausschlag beim Einschalten eines Elektromagneten, der sich außerhalb der Zerstäubungsglocke befand, bestimmt, wobei dieser Ausschlag mittels Lichtzeiger gemessen wurde. Mit dieser Anordnung konnte bei einer unter üblichen Bedingungen hergestellten amorphen Eisenschicht überhaupt kein Ausschlag festgestellt werden. Erst wenn durch Erhöhung der Stromstärke bei der Zerstäubung die Bedingungen für das Auftreten der amorphen Modifikation ungünstiger gestaltet wurden, so daß ein Teil der Eisenschicht aus normalem Metall bestand, konnte der Ausschlag gemessen werden. Die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Schicht ist natürlich schon verhältnismäßig gut, so daß beim Erwärmen auf die Umwandlungstemperatur nur eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit auftreten kann. Um so besser tritt aber der Unterschied im Entstehen beider Eigenschaften der Schicht in die Erscheinung, da diese kleine Leitfähigkeitszunahme mit einer viel größeren Verbesserung des Ferromagnetismus verbunden ist. Für die in Fig. 1 angegebenen Kurven ist die Leitfähigkeitszunahme etwa 1%, während gleichzeitig der Ferromagnetismus sich um 130% vergrößert. Also sowohl aus den Größenverhältnissen als auch aus der Form der Kurven tritt der andersartige Charakter beider Eigenschaften sehr deutlich in die Erscheinung.

*Herstellung und Nachweis.* Die Herstellung der amorphen Metallmodifikation gelingt nach verschiedenen Methoden, wobei bei dem einen Metall der eine Weg, bei dem anderen der andere erfolgreicher ist. Prinzipiell ist zum Aufbau der amorphen Metallphase nötig, das normale kristalline Metall in nichtionisierte getrennte Atome abzubauen und sie so wieder aneinander zu legen, daß keine Abspaltung der Leitungselektronen eintritt. Die Schwierigkeit bei der Herstellung der amorphen Metallmodifikation ist hauptsächlich darin begründet, daß es sehr schwer ist, die Energiezufuhr beim Aufbau der amorphen Schicht so klein zu halten, daß die Ionisierungs-

energie nicht erreicht wird. Im Verhältnis zu den Energiebeträgen, die zur Ionisierung eines Gases nötig sind, ist nämlich die Ionisierungsenergie in der amorphen Phase extrem klein, wie aus der kleinen Umwandlungstemperatur, die ja gleichbedeutend mit der Ionisierungstemperatur ist, hervorgeht. Erschwert wird die Herstellung der amorphen Modifikation noch dadurch, daß zum Abbau des normalen Metalls in einzelne nichtionisierte Atome beträchtliche Energiemengen nötig sind.

Zum Aufbau einer möglichst weitgehend amorphen Schicht ist es also nötig, erstens die Temperatur des Schichtträgers möglichst tief unterhalb der Umwandlungstemperatur des betreffenden Metalls zu halten, zweitens die Geschwindigkeit der auf die Schicht auftreffenden Atome so klein zu halten, daß durch die kinetische Energie keine Ionisierung und damit Kristallisation eintreten kann, und drittens muß jede andere Energiezufuhr so klein gehalten werden, daß die Ionisierungsenergie nicht erreicht wird. Eine zu große Energiezufuhr während der Herstellung der amorphen Metallmodifikation ist um so verhängnisvoller, als der Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand ein stark exothermer Vorgang ist, so daß ein kleiner Anstoß genügt, um die Schicht weitgehend kristallin werden zu lassen.

Die oben aufgestellten drei Forderungen zum Aufbau einer vollkommen amorphen Schicht sind nur zum Teil zu verwirklichen. Es haben daher die experimentell hergestellten amorphen Metallmodifikationen gewöhnlich einen mehr oder weniger großen Anteil an kristallinem Metall, der die reinen Eigenschaften der amorphen Phase überdecken kann. Trotzdem lassen sich die Eigenschaften der amorphen Metallmodifikation feststellen, da bei vielen Metallen der Anteil an kristallinem Metall in der amorphen Schicht so klein gehalten werden kann, daß er nicht stört, und da zweitens aus den Eigenschaften der Schichten, bei denen der Anteil an kristallinem Metall verschieden groß ist, auf die Eigenschaften im vollkommen amorphen Metall geschlossen werden kann.

Mit den Schwierigkeiten bei der Herstellung der amorphen Metallmodifikation sind eng verknüpft die Schwierigkeiten ihres direkten Nachweises. In solchen Fällen, wo die Herstellung größerer Mengen amorphen Metalls gelingt, ist der Beweis für den amorphen Aufbau leicht durch Röntgenuntersuchungen zu erbringen, aber auch nur dann, wenn der Anteil an kristallinem Metall sehr klein ist. In den meisten Fällen wird dieser gewöhnlich nicht zu vermeidende Anteil an kristallinem Metall bei der Strukturuntersuchung Interferenzen ergeben und so einen kristallinen Aufbau der Schicht vortäuschen, obwohl die gegenüber dem normalen

Metall stark veränderten Eigenschaften auf den amorphen Anteil zu schieben sind, der in diesen Schichten das Wesentliche ist. Die vielen Röntgenuntersuchungen, die bisher an dünnen Schichten gemacht sind, haben daher zur Beantwortung dieser Frage nur einen bedingten Wert. Daß aber unter günstigen Umständen der amorphe Charakter einer Schicht doch röntgenographisch nachgewiesen werden kann, zeigt die Fig. 6 in (I). In den meisten Fällen steht aber zur röntgenographischen Untersuchung einer Schicht nicht die dazu nötige Substanzmenge zur Verfügung. In solchen Fällen ist an sich die Elektronenbeugung die gegebene Methode, um die Struktur eines Stoffes festzulegen. Aber auch ihr haftet derselbe Mangel an wie der Röntgenuntersuchung, daß nämlich der gewöhnlich vorhandene Anteil an kristallinem Metall das Ergebnis der Untersuchung nur bedingt brauchbar erscheinen läßt. Außerdem hat aber die Elektronenbeugung noch einen weiteren prinzipiellen Nachteil, so daß diese Methode nur in den seltensten Fällen und nur bei Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln brauchbar ist. Die Geschwindigkeit der zur Untersuchung auf die Schicht geschickten Elektronen beträgt vielleicht 100 bis zu einigen 10000 Elektronenvolt. Die Energie dieser Elektronen übertrifft also um viele Größenordnungen die Ionisierungsenergie des Atoms in der amorphen Schicht, die nur einen kleinen Bruchteil eines Volts beträgt. Lokal wird sich daher die Schicht bei genügender Stromdichte sofort umwandeln, und die Untersuchung täuscht wieder einen kristallinen Aufbau vor, auch wenn die Schicht vor der Untersuchung vollkommen amorph war. Man kann diese Tatsache experimentell nachweisen, indem man die Leitfähigkeit einer Schicht vor und nach einer kurzzeitigen Elektronenbeschießung feststellt. Es ist gelungen, dadurch eine dauernde Leitfähigkeitsverbesserung herbeizuführen, ohne daß das Thermoelement eine gegenüber der Umwandlungstemperatur wesentliche Temperaturerhöhung anzeigte. Diese Versuche werden in einer späteren Arbeit näher besprochen. Die vielen bisher an dünnen Schichten gemachten Elektronenbeugungsversuche, die fast immer eine kristalline Struktur der Schicht ergeben haben, haben daher für die Bestimmung der tatsächlichen Struktur keinen Wert. Vollkommen wertlos in dieser Hinsicht sind natürlich alle Untersuchungen, bei denen zur Entfernung der Gasschicht das Material vorher geglüht wurde, ganz gleichgültig, ob die Untersuchungen mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen gemacht wurden.

Bei unseren Versuchen wurde aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus der Größe des irreversiblen Leitfähigkeitssprunges beim Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand auf den strukturellen Aufbau vor der Umwandlung geschlossen. An sich ist schlechte Leitfähigkeit kein Beweis

für den amorphen Zustand, auch wenn wir, wie wir es in dieser Arbeit immer tun, so dicke Schichten voraussetzen, daß Lückenbildung nicht mehr in Frage kommt. Zunächst muß röntgenographisch nachgewiesen werden, daß bei schlechter Leitfähigkeit die Schicht amorph ist, was unter günstigen Umständen möglich ist. Ferner muß nachgewiesen werden, daß beim Auftreten eines irreversiblen Leitfähigkeitssprunges und Einsetzen der normalen Leitfähigkeit sich das normale Gitter des betreffenden Metalls gebildet hat. Dieser Nachweis ist außer in (I) auch bei anderen Untersuchungen beim explosiblen Antimon<sup>1)</sup>, beim Platinmoor und bei anderen Substanzen erbracht worden. Nach diesen Versuchen läßt sich die Leitfähigkeit als Kriterium für den Aufbau einer Schicht verwerten. Außerdem ist durch die optischen Untersuchungen einwandfrei nachgewiesen worden, daß die anomale Leitfähigkeit dünner Schichten nicht auf eine Inselbildung zurückzuführen ist, sondern auf das Fehlen der normalen Struktur des Metalls. Am eindrucksvollsten zeigt das neben den Versuchen von Murmann<sup>2)</sup> und denen von Jagersberger und Schmid<sup>3)</sup> der Stempelversuch von Deubner<sup>4)</sup>.

Die Bestimmung der Struktur einer Metallschicht mittels der elektrischen Leitfähigkeit hat neben dem Vorteil einer bequemen Anwendungsmöglichkeit noch den wichtigen einer sonst unerreichbaren Empfindlichkeit. Es lassen sich so nicht nur geringe Mengen kristallinen Metalls in einer amorphen Schicht nachweisen, sondern man erkennt auch das Einsetzen der Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur sehr genau, so daß schon durch einen Versuch die Umwandlungstemperatur verhältnismäßig genau festgelegt werden kann.

Es ist behauptet worden<sup>5)</sup>, daß die sprunghafte Leitfähigkeitsverbesserung, die bei Schichten, die durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung hergestellt sind, beim Erwärmen beobachtet wird, auf eine Vereinigung und Vergrößerung der sehr kleinen Kristallkörner zurückzuführen ist, besonders deswegen, weil die Umwandlung langsam vor sich geht. Beim Übergang einer amorphen Schicht in das kristalline Metall sei nicht eine Leitfähigkeitsverbesserung, sondern eine Leitfähigkeitsabnahme zu erwarten, da sich wegen der größeren Dichte des kristallinen Metalls Lücken zwischen den Kriställchen bilden müßten. Diese Überlegungen stützen sich

<sup>1)</sup> H. v. Steinwehr u. A. Schulze, ZS. f. Phys. **63**, 815, 1930. —

<sup>2)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **89**, 426, 1934. — <sup>3)</sup> A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **88**, 265, 1934; **89**, 557, 1934; A. Jagersberger, ebenda **89**, 564, 1934. — <sup>4)</sup> A. Deubner, Naturwissensch. **23**, 557, 1935. —

<sup>5)</sup> G. Tammann, Ann. d. Phys. (5) **22**, 73, 1935.

auf Ergebnisse von Elektronenstrahluntersuchungen, besonders von Gen, Zelmanoff und Schalnikoff<sup>1)</sup>, bei denen die Schichten durch thermische Verdampfung hergestellt waren. Wir werden unten sehen, daß bei der thermischen Verdampfung der Anteil an kristallinem Metall in der Schicht fast immer so groß ist, daß in jedem Fall kristalliner Aufbau gefunden wird außer) in extrem dünnen Schichten, die hier von der Betrachtung ausgeschlossen sind). Aus Versuchen an solchen Schichten dürfen daher keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden, wie sehr eindrucksvoll aus den Versuchen an Kohle hervorgeht<sup>2)</sup>. Zweitens könnte, auch wenn die Schicht vor der Untersuchung amorph gewesen wäre, der Elektronenstrahl augenblicklich eine lokale Umwandlung der Schicht hervorgerufen haben und so die Schicht als kristallin erscheinen lassen, besonders wenn die Schicht so dick war, wie es zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur nötig ist. Die Untersuchungen können also auch nicht über den wirklichen Zustand der betrachteten Schichten Aufklärung geben. Zu den oben angeführten Einwänden ist zu sagen, daß die Körnchentheorie, wie schon gesagt, mit den Ergebnissen der optischen Untersuchungen nicht vereinbar ist. Ferner kann eine Widerstandsabnahme z. B. um den Faktor  $10^8$ , wie er beobachtet ist, unmöglich durch Körnchenvergrößerung herbeigeführt werden. Es müßte dann schon vor der Umwandlung kein Kontakt zwischen den Körnchen bestanden haben, was bei den untersuchten Schichten mit einer Dicke von  $10^{-4}$  und mehr Zentimeter kaum möglich ist; und dieser Kontakt kann durch Vergrößerung der Körnchen bei gleicher Substanzmenge und gleichbleibenden Elektrodenabständen auch nicht erreicht werden. Vor allem die Versuche, bei denen viel Substanz zur Verfügung steht, und die die für amorphe Schichten verlangten Erscheinungen reiner und ausgeprägter zeigen als dünne Schichten, zeigen eindeutig, daß eine Deutung, wie sie oben angegeben ist, nicht möglich ist.

Die Behauptung, daß beim Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand durch Lückenbildung eine Vergrößerung des Widerstandes eintreten solle, ist im Idealfalle naturgemäß nicht möglich, da im Idealfalle eine amorphe Schicht einen unendlich großen Widerstand hat. Tatsächlich kann man aber unter günstigen Umständen eine Umwandlung beobachten, wie sie von Tammann<sup>3)</sup> allgemein für den Übergang vom amorphen in den

---

<sup>1)</sup> M. I. Gen, I. Zelmanoff u. A. I. Schalnikoff, Phys. ZS. d. Sowjetunion 4, 825, 1933. — <sup>2)</sup> Siehe S. 690. — <sup>3)</sup> Für die meisten der gewöhnlich untersuchten Schichten trifft die von Tammann dargelegte Struktur dünner Schichten zu, da die Herstellungsbedingungen das Auftreten der amorphen Phase verhindern, nur darf nicht geschlossen werden, daß dieser Zustand der

kristallinen Zustand verlangt wird. Z. B. hat eine Cadmiumschicht vor der Umwandlung einen sehr großen Widerstand; beim Erreichen der Umwandlungstemperatur schlägt plötzlich die Leitfähigkeit anzeigende Instrument ruckartig aus, fällt aber im selben Augenblick auf Null zurück, so daß es den Anschein hat, als ob durch den starken Stromstoß das Instrument durchgebrannt sei. Die Leitfähigkeit der Schicht bleibt dann dauernd Null. In der Fig. 5 in (I) ist eine Mikroaufnahme einer solchen Schicht nach der Umwandlung in 25facher Vergrößerung wiedergegeben. Man erkennt, daß das Zurückgehen der Leitfähigkeit auf Null auf das Zerreißen der Schicht zurückzuführen ist, die Lückenbildung ist sogar sehr groß. Ein ähnliches Verhalten zeigen nach neueren Versuchen<sup>1)</sup> auch Quecksilberschichten. Daß die Umwandlung nicht bei allen Metallen in solcher Form vor sich geht, ist nicht verwunderlich; sie verlangt zunächst kleine Adhäsion an die Unterlage, große Schichtdicke und große freiwerdende Energie, Umstände, die nicht immer zusammentreffen werden. Man sieht in der Fig. 5 in (I), daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Teilen der Schicht einige zehntel Millimeter betragen können. Wenn die Lücken auch durch das Aufwölben der Fetzen in der Figur vergrößert erscheinen, so setzen sie doch eine sehr große Beweglichkeit der Atome auf der Unterlage voraus, wie sie für sehr dünne Schichten, die, wie wir in der nächsten Arbeit sehen werden, gewöhnlich amorph sind, von Andrade<sup>2)</sup> beobachtet worden ist. Eine solche Beweglichkeit ist nur denkbar für Atome, die nicht in ein Gitter eingebaut sind. Die Dicke der in Fig. 5 in (I) wiedergegebenen Schicht betrug etwa  $10^{-4}$  cm. Das ganze Verhalten einer solchen Schicht kann nur durch amorphen Aufbau vor der Umwandlung und durch Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand bei der Umwandlung gedeutet werden.

*Methoden der Herstellung.* Zur Herstellung der amorphen Metallmodifikation wurde hauptsächlich nach drei verschiedenen Methoden vorgegangen, und zwar unterscheiden sich diese in der Art, wie man ein kristallines Metall in nichtionisierte unzusammenhängende Atome abbauen kann. Der methodisch einfachste Weg ist die Verdampfung eines Metalls durch genügend hohe Temperaturen. Nach dieser Methode sind bei einer Reihe von Metallen mehr oder weniger vollkommen amorphe Schichten

einzig mögliche und für den metallischen Zustand charakteristisch sei. Es ist aus diesem Grunde auch vollkommen zwecklos, auf die die Tammannschen Ausführungen beweisenden Arbeiten einzugehen, da sie keine Beweise gegen den amorphen Zustand darstellen, wie in diesen Arbeiten verschiedentlich angenommen wird.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 688. — <sup>2)</sup> E. N. da C. Andrade, Trans. Faraday Soc. **31**, 137, 1935.

hergestellt worden. Aber der Methode haften verschiedene Mängel an. Zunächst ist sie nur für Metalle mit genügend niedrigem Siedepunkt anwendbar. Zweitens erhalten die Atome bei der Verdampfung eine Geschwindigkeit, die der Temperatur im Verdampfungssofen entspricht, und diese Temperatur liegt immer weit oberhalb der Umwandlungstemperatur. Wenn die Schichten im Hochvakuum hergestellt werden, treffen die Atome mit dieser Geschwindigkeit auf die Schicht auf, so daß es unbedingt zu einer Ionisierung und damit zur Kristallisation kommen muß. Eine noch so weitgehende Kühlung kann keine Besserung bringen, da die meßbare Temperatur der Schicht keinen Einfluß mehr ausüben kann. Das Verdampfen in einer Gasatmosphäre kann in einigen Fällen günstigere Resultate ergeben, bringt aber in anderen die Gefahr der Wärmeübertragung durch das Gas auf die Schicht mit. Auch durch Strahlung vom Verdampfungssofen kann soviel Energie auf die Schicht übertragen werden, daß das reine Auftreten der amorphen Modifikation erschwert ist. Aus diesen Gründen waren die Erfolge bei der Herstellung der amorphen Metallmodifikation mittels thermischer Verdampfung nur in einigen Fällen befriedigend. Im allgemeinen war die Überführung eines Metalls in den amorphen Zustand mittels der Kathodenzerstäubung günstiger. Daß bei der Kathodenzerstäubung die Metallatome wirklich in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden, daß also die Kathodenzerstäubung durch eine lokale Verdampfung zustande kommt, ist endgültig durch die Arbeit von Seeliger und Sommermeyer<sup>1)</sup> gezeigt worden. Es sind also prinzipiell nicht andere Schichten zu erwarten wie bei der thermischen Verdampfung. Aber bei der Kathodenzerstäubung bleibt die Kathode bei mäßiger Stromdichte kalt, so daß durch Strahlung oder Konvektion keine Wärme auf die Schicht übertragen werden kann, obwohl die Zerstäubung in einer Gasatmosphäre vor sich geht. Diese Gasatmosphäre hat noch den Vorteil, daß die Atome nicht mit der großen Geschwindigkeit, die sie bei der lokalen Verdampfung erhalten, auf die Schicht auftreffen, sondern nur durch Diffusion dorthin gelangen können. Nachteilig bei der Herstellung der amorphen Metallmodifikation durch Kathodenzerstäubung ist der Umstand, daß es nicht zu vermeiden ist, daß die negativen Teilchen der Glimmentladung, die mit 1500 bis 2500 Volt betrieben wird, auf die Schicht auftreffen und dadurch eine Ionisierung bewirken können. Es ist daher nicht jede Schicht, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wird, amorph, auch wenn die Temperatur im Zerstäubungsgefäß unterhalb der Umwandlungstemperatur bleibt. Es muß vor allem die Stromdichte genügend klein sein, in vielen Fällen darf diese nicht höher

<sup>1)</sup> R. Seeliger u. K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **93**, 692, 1935.

als 0,01 mA pro cm<sup>2</sup> Kathodenfläche sein. Es scheint sogar die Form des Zerstäubungsgefäßes einen Einfluß auszuüben, da die Glimmentladung durch die Aufladung der Gefäßwandung beeinflusst wird. Ebenso ist es nicht gleichgültig, wo sich die Auffangfläche befindet. Am günstigsten scheint es zu sein, die Auffangfläche durch eine nicht zu kleine Öffnung in der Anode hindurch zu bestäuben. Da man die Bedingungen der Kathodenzerstäubung besser in der Hand hat als die der Verdampfung, liefert die Zerstäubung bei Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln die besseren Resultate. Leider ist auch diese Methode nicht für alle Metalle brauchbar, da einige Metalle zu wenig in der Glimmentladung zerstäuben.

Für Platin und Antimon war eine dritte Art der Herstellung der amorphen Metallmodifikation erfolgreich. Diese Metalle lassen sich durch Elektrolyse in den amorphen Zustand überführen<sup>1)</sup>. Chemische Methoden zur Herstellung der amorphen Modifikation sind auf solche Metalle beschränkt, deren Umwandlungstemperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt. Es läßt sich daher besonders bei den Halbmetallen, bei denen gewöhnlich die Umwandlungstemperatur sehr hoch liegt, nach chemischen Methoden die amorphe Phase herstellen. Bei diesen gelingt dann die Überführung in den amorphen Zustand so vollkommen, daß diese Modifikationen oft schon als gute Isolatoren angesprochen werden müssen.

*Die einzelnen amorphen Metalle.* In der ersten Arbeit (I) über amorphe Metallmodifikationen waren die Metalle Eisen, Nickel, Platin, Zink, Zinn, Cadmium und Antimon besprochen und die Umwandlungstemperaturen für diese Metalle angegeben worden. Nach Abschluß dieser Arbeit wurde zunächst Iridium untersucht, das sich ganz analog dem Platin verhielt; die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa 271° K. Ferner sind die Metalle Aluminium, Blei, Quecksilber und Molybdän untersucht worden. Für die Herstellung einer amorphen Aluminiumschicht kam nur die thermische Verdampfung in Frage, da Aluminium in Wasserstoff elektrisch kaum zerstäubt. Die Verdampfung wurde in einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 10<sup>-3</sup> mm vorgenommen; die Schichten waren dann weitgehend amorph; die Umwandlungstemperatur liegt bei 140° K. Blei wurde durch thermische Verdampfung und Kathodenzerstäubung in den amorphen Zustand übergeführt. Bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten war der Anteil an kristallinem Metall geringer. Die Leitfähigkeit dieser Schichten war vor der Umwandlung sehr klein, der Sprung bei der Umwandlung entsprechend groß. Die Umwandlungstemperatur beträgt etwa 455° K. Die Überführung des Quecksilbers in den amorphen Zustand

<sup>1)</sup> H. Zahn u. J. Kramer, ZS. f. Phys. **86**, 413, 1933.

ist so einfach, daß sie leicht als Demonstrationsversuch vorgeführt werden kann. Selbstverständlich wurde beim Quecksilber nur mit der Verdampfung gearbeitet. Um eine schlechtleitende Schicht zu bekommen, muß das Versuchsgefäß durch Ausfrieren zunächst vollkommen von Quecksilberdämpfen befreit werden, erst danach darf die Auffangfläche abgekühlt werden und die Schicht durch Hereinlassen neuen Quecksilberdampfes hergestellt werden. Wird die Auffangfläche direkt abgekühlt, so schlägt sich schon Quecksilber nieder, bevor die Fläche unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt ist, und diese so gebildete Schicht ist natürlich leitend. Die Umwandlung einer Quecksilberschicht ist leicht an dem Auftreten des Metallglanzes zu erkennen, sogar in jeder Kühlvorlage einer Quecksilberdiffusionspumpe. Die Leitfähigkeit der durch Verdampfung gewonnenen amorphen Quecksilberschichten ist sehr schlecht; trotzdem bekommt man oft nur kleine Leitfähigkeitsunterschiede bei der Umwandlung, da die Leitfähigkeit gewöhnlich kurz nach dem Einsetzen wieder auf Null abfällt; Quecksilberschichten neigen nämlich ebenso wie Cadmiumschichten dazu, bei der Umwandlung zu zerreißen. Man bekommt sogar überhaupt keinen Ausschlag, wenn die Erwärmung der Schicht ungleichförmig vor sich geht, so daß durchgehend die eine Seite der Schicht umgewandelt, aber zerrissen, die andere noch amorph ist. Die Umwandlungstemperatur des Quecksilbers liegt bei  $160^{\circ}$  K. Amorphe Molybdänschichten wurden nur durch Kathodenzerstäubung gewonnen, da eine thermische Verdampfung des Molybdäns nicht leicht möglich ist. Die Schichten zeigten keine Besonderheit. Die Leitfähigkeit des amorphen Molybdäns war so schlecht, daß diese Modifikation schon als Isolator angesprochen werden kann. Die Umwandlungstemperatur liegt bei  $216^{\circ}$  K.

In der Tabelle 1 sind die Metalle angeführt, bei denen bisher die Überführung in den amorphen Zustand gelang. Mit  $T_u$  sind die Umwandlungstemperaturen der Metalle bezeichnet<sup>1)</sup>.

Der amorphe Zustand der oben angeführten Metalle war bei Antimon und Platin schon länger bekannt und zwar in der Form des explosiblen

Tabelle 1.

	Fe	Ni	Pt	Zn	Sn	Cd	Sb	Ir	Al	Pb	Hg	Mo
$T_u$	440	336	510	133	180	150	446	275	140	455	160	$210^{\circ}$ K

<sup>1)</sup> Es muß betont werden, daß eine sehr weitgehende Genauigkeit in der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen wegen der großen Schwierigkeiten nicht angestrebt wurde. Besonders bei den Metallen mit so niedriger Umwandlungstemperatur, daß mit flüssiger Luft gekühlt werden mußte, sind die angegebenen Werte ungenau.

Antimons und des Platinmoors, die beide durch Elektrolyse hergestellt werden. Bei diesen war der amorphe Zustand leicht wegen der großen zur Verfügung stehenden Substanzmenge durch Röntgenuntersuchungen festzustellen. Es konnte gezeigt werden<sup>1)</sup>, daß diese als amorph bekannten Modifikationen ebenfalls eine sehr schlechte Leitfähigkeit besitzen und daß sie bei derselben Temperatur in das normale Metall übergehen wie die durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung gewonnenen Schichten. Der amorphe Zustand ist also nicht eine Eigenschaft, die an eine besondere Herstellungsmethode gebunden ist, sondern eine allgemein gültige Eigenschaft der Metalle. Bei anderen echten Metallen haben bisher chemische Methoden nicht zur Überführung des Metalls in den amorphen Zustand geführt, obwohl noch bei vielen Metallen die Umwandlungstemperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt, für die chemische Methoden gewöhnlich nur in Frage kommen. Versucht wurde die Herstellung amorpher Nickel- und Eisenschichten auf chemischem Wege. Es lassen sich Nickel- und Eisenschichten durch Zerfall von Nickel- bzw. Eisencarbonyl herstellen. Es hat sich aber gezeigt, daß der Zerfall des Nickelcarbonyls gerade erst bei der Umwandlungstemperatur der amorphen Nickelmodifikation beginnt, so daß die Schichten kristallin sind. Nach Literaturangaben scheint es beim Eisencarbonyl gerade so zu sein, auch dort zerfällt das Carbonyl erst bei der Umwandlungstemperatur der amorphen Modifikation. Es liegt nahe, einen inneren Zusammenhang zwischen beiden Vorgängen zu vermuten, vielleicht so, daß die Affinität  $\text{Ni}-\text{CO}$  größer ist als die Affinität  $\text{Ni}_{\text{amorph}}-\text{Ni}_{\text{amorph}}$ , wogegen die Affinität  $\text{Ni}-\text{CO}$  kleiner ist als die Affinität  $\text{Ni}_{\text{kristallin}}-\text{Ni}_{\text{kristallin}}$ , und entsprechend beim Eisen. Es müßte dann mit der Umwandlungstemperatur der amorphen Modifikation die Zerfallstemperatur der Carbonyle zusammenfallen<sup>2)</sup>. Es soll zwar in der Giftgaschemie gelungen sein, die Zerfallstemperaturen der Carbonyle, die als Giftgase verwandt werden, herunterzusetzen. Ob dabei die amorphe Modifikation der Metalle entsteht, konnte nicht festgestellt werden.

Bei den Übergangsmetallen sind chemische Methoden zur Herstellung der amorphen Modifikation nichts Besonderes, wie überhaupt der amorphe Zustand bei ihnen nicht als Besonderheit angesehen wird, obwohl kein Unterschied prinzipieller Art etwa zwischen einer amorphen Platinschicht und dem amorphen Silicium besteht. Daß die amorphen Modifikationen bei den Übergangsmetallen schon lange bekannt sind, hat seinen Grund

<sup>1)</sup> H. Zahn u. J. Kramer, l. c. — <sup>2)</sup> Es ist möglich und wahrscheinlich, daß auch sonst die Umwandlungstemperatur bei chemischen Prozessen eine Rolle spielt, z. B. beim Zerfall des Antimon-Wasserstoffs.

einzig und allein in der leichten Herstellungsmöglichkeit. Sie zeigen vor und während der Umwandlung genau dasselbe Verhalten wie die amorphen Schichten guter Metalle, und gerade dieses gleichartige Verhalten zeigt die allgemeine Gültigkeit des amorphen Zustandes für alle Metalle. „Beim Erhitzen des amorphen Selens auf 80 bis 100° C bildet sich das metallische; dabei tritt plötzlich eine starke Temperaturerhöhung auf“<sup>1)</sup>. Die starke Temperaturerhöhung weist auf den exothermen Charakter der Umwandlung hin. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Tellur: „Im amorphen Zustand ist Tellur ein schwarzes Pulver, nach dem Schmelzen (452° C) ist es jedoch silberweiß, metallglänzend und bildet einen guten Leiter für Wärme und Elektrizität“<sup>2)</sup>. Auch die Umwandlung des amorphen Siliciums gehört hierher. Beim Kohlenstoff liegen die Verhältnisse genau so. King und Ping haben die Umwandlungstemperatur des amorphen Kohlenstoffs für den Übergang in Graphit zu 500° C bestimmt<sup>3)</sup>. Um zu zeigen, daß der Übergang des amorphen Kohlenstoffs in Graphit genau der Umwandlung einer amorphen Modifikation eines echten Metalls entspricht, wurde dieser Vorgang im hiesigen Institut näher untersucht<sup>4)</sup>.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen sehr eindrucksvoll das tatsächliche Bestehen der amorphen Modifikation bei den Metallen und ebenso die Existenz einer bestimmten Umwandlungstemperatur. In der Fig. 1 der Arbeit von Münif Çelebi ist die Leitfähigkeit des nur teilweise amorphen Rußes in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Es ist sehr wohl eine irreversible Leitfähigkeitsverbesserung zu erkennen, aber irgendeine Temperatur als Umwandlungstemperatur zu bezeichnen, ist unmöglich. Daß aber eine sogar sehr ausgeprägte Umwandlungstemperatur besteht, zeigt die Fig. 2 der genannten Arbeit, die die Leitfähigkeit des beinahe vollkommen amorphen Kohlenstoffs wiedergibt. Bei den Metallen zeigen die experimentell hergestellten Schichten sehr oft eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, die der des Rußes sehr ähnlich ist. Auch bei diesen Schichten ist eben die Überführung in den amorphen Zustand nur unvollkommen gelungen. Gewöhnlich wird aber aus diesen Kurven geschlossen, daß es eine amorphe Metallmodifikation und demnach eine Umwandlungstemperatur nicht gibt. Daß dieser Schluß nicht angebracht ist, zeigen die Untersuchungen am Kohlenstoff, bei dem es leichter als bei den meisten Metallen ist, die amorphe Modifikation genügend rein darzustellen.

<sup>1)</sup> A. F. Holleman, Lehrb. d. anorgan. Chemie, 19. Aufl., S. 140. —

<sup>2)</sup> A. F. Holleman, l. c. — <sup>3)</sup> K. Y. King u. K. Ping, Chinese Chem. Soc. 1, 208, 1933. — <sup>4)</sup> Münif Çelebi, ZS. f. Phys. 106, 703, 1937.

Die Verhältnisse bei der Herstellung des amorphen Kohlenstoffs und bei seiner Umwandlung liegen deswegen so günstig, weil erstens die Überführung in den amorphen Zustand ohne wesentliche Energiezufuhr möglich ist, und zweitens, weil es leicht ist, große Mengen amorphen Kohlenstoffs herzustellen. Das Arbeiten mit einer großen Substanzmenge ist natürlich bedeutend einfacher und die Versuche lassen das Wesentliche viel ausgeprägter erkennen. Es besteht kein Unterschied prinzipieller Art zwischen der Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs oder eines anderen Übergangsmetalls einerseits und der Umwandlung der amorphen Modifikation eines echten Metalls andererseits. Wenn es gelänge, etwa Aluminium so amorph herzustellen wie amorpher Kohlenstoff, müßte der Leitfähigkeitssprung bei der Umwandlung etwa  $10^{13}$  betragen.

Es muß daher die amorphe Phase, die bei den Halbmetallen und einigen anderen Metallen schon länger bekannt war, und die jetzt für eine Reihe anderer Metalle hergestellt worden ist, als eine für alle Metalle charakteristische Erscheinung angesehen werden. Alle Metalle lassen sich unterhalb einer ganz bestimmten Temperatur, die für das betreffende Metall als Materialkonstante anzusehen ist, theoretisch jedenfalls in beliebiger Dicke in den amorphen Zustand überführen. Beim Erwärmen auf diese „Umwandlungstemperatur“ geht die amorphe Phase in das normale Metall über. Bei den Metallen mit sehr guter Leitfähigkeit konnte bisher die amorphe Modifikation nicht hergestellt werden, da sie unterhalb der zur Verfügung stehenden Temperatur der flüssigen Luft schon vom amorphen in den kristallinen Zustand übergehen. Auch die in (I) angegebene Leitfähigkeitsformel, die die Höhe der Umwandlungstemperatur mit der Leitfähigkeit des normalen Metalls verbindet, gibt für diese Metalle Umwandlungstemperaturen in diesem Bereich an. Die Umwandlungstemperatur ist also mitbestimmend für den Platz, den ein Metall auf der Skala — ideales Metall — Nichtmetall — einnimmt. Die noch viel weitergehende Bedeutung der Umwandlungstemperatur soll in einigen demnächst folgenden Arbeiten dargelegt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. H. Zahn für die Überlassung der Institutsmittel, für viele Anregungen und Ratschläge und das dauernde Interesse an diesen Arbeiten zu danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Gewährung eines Stipendiums und Bereitstellung von Apparaten diese Arbeiten ermöglicht; auch an dieser Stelle sei ihr bestens gedankt.

Ankara (Türkei), Yüksek Ziraat Enstitüsü, Fizik Enstitüsü, im Juni 1937.

---

## Über die Struktur dünner Metallschichten.

Von **J. Kramer** in Ankara (Türkei).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1937.)

In genügend dünnen Schichten läßt sich jedes Metall auch oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_u$ , die nur für Schichten von genügender Dicke als Materialkonstante anzusehen ist, amorph darstellen. Ist die Dicke einer Schicht kleiner als eine ganz bestimmte Mindestdicke, so ist die Umwandlungstemperatur von der Dicke abhängig; sie liegt zwischen der Ionisationstemperatur des einzelnen Metallatoms im Dampf und der Umwandlungstemperatur als Materialkonstante. Ist die Umwandlungstemperatur als Materialkonstante, also in genügend dicken Schichten kleiner als die Temperatur, die die Schicht bei der Herstellung erreicht, so ist die amorphe Modifikation nur bis zu einer bestimmten, von der Schichttemperatur abhängigen Dicke darstellbar. Auf der Oberfläche einer Schicht ist die Umwandlungstemperatur höher als im Innern. Aus diesem Grunde lassen sich auf der Oberfläche des normalen Metalls amorphe Oberflächenschichten herstellen.

In den Arbeiten (I)<sup>1)</sup> und (II)<sup>2)</sup> ist dargelegt worden, daß sich jedes Metall unterhalb einer für jedes Metall charakteristischen Temperatur in den amorphen Zustand überführen läßt und daß es durch Erhitzen über diese Temperatur in die normale kristalline Phase übergeht. Für viele Metalle wurde die Herstellung und die Umwandlung der amorphen Modifikation beschrieben; aber für andere und gerade für die am besten leitenden Metalle konnte die amorphe Modifikation nicht hergestellt werden, da deren Umwandlungstemperatur unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft liegen muß, wie aus einer in (I) angegebenen empirischen Formel hervorgeht. Nun hat man aber auch bei solchen Metallen, bei denen die Umwandlungstemperatur sehr tief liegen muß, bei viel höheren Temperaturen Erscheinungen beobachtet, die ganz analog dem Verhalten der amorphen Metallmodifikationen sind, allerdings immer nur in sehr dünnen Schichten. Im folgenden werden wir sehen, daß sich alle Metalle noch bei sehr hohen Temperaturen amorph darstellen lassen; wir werden aber auch sehen, daß darin kein Widerspruch zu den Ergebnissen und Überlegungen der beiden genannten Arbeiten zu erblicken ist und daß die Einwände gegen die erste Arbeit, die sich besonders auf diesen Punkt bezogen<sup>3)</sup>, nicht zu Recht bestehen, ebenso wenig, wie auch kein Widerspruch zu unserer eigenen Arbeit<sup>4)</sup> besteht, in der experimentell gezeigt wurde, daß sich Kupfer und Wismut auch oberhalb der Umwandlungstemperatur amorph darstellen lassen.

<sup>1)</sup> J. Kramer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 37, 1934. — <sup>2)</sup> J. Kramer, ZS. f. Phys. **106**, 675, 1937. — <sup>3)</sup> E. Perucca, ZS. f. Phys. **91**, 660, 1934. — <sup>4)</sup> H. Zahn u. J. Kramer, ebenda **86**, 413, 1933.

Es muß ausdrücklich betont werden, daß sich alle Aussagen in (I) und (II) auf Schichten von genügender Dicke beziehen, eigentlich auf die amorphe Modifikation in größeren Stücken mit solchen Dimensionen, wie sie Probestücke zur Bestimmung physikalischer Konstanten haben müssen. Wenn in den Arbeiten von „Schichten“ die Rede ist, so nur deswegen, weil bei den meisten Metallen die amorphe Modifikation bisher noch nicht in größeren Mengen hergestellt werden konnte und gewöhnlich in Form einer Schicht auf einer Fläche niedergeschlagen werden muß. Mit größeren Stücken amorphen Metalls wären die Versuche mit ihnen viel leichter und auch eindrucksvoller. Zur Erklärung der Besonderheiten in dünnen Schichten sind aber keine Zusatzhypothesen nötig: Aus demselben Grunde, aus dem die Existenz der amorphen Modifikation und das Bestehen einer bestimmten Umwandlungstemperatur folgt, können zwangsläufig die Besonderheiten in dünnen Schichten abgeleitet werden; ja, die höhere Umwandlungstemperatur in diesen Schichten ist sogar eine starke Stütze für die Richtigkeit der ganzen Überlegungen. Es läßt sich zeigen, daß mit dem Begriff der Ionisierungstemperatur in der amorphen Modifikation, mit der ja die Umwandlungstemperatur zusammenfällt, sowohl alle Erscheinungen in dünnen Schichten als auch in Schichten beliebiger Dicke erklärt werden können und daß außerdem die besonderen Verhältnisse an der Oberfläche des normalen kristallinen Metalls ohne weitere Annahmen gedeutet werden können. Die im folgenden dargelegten Ansichten über dünne Metallschichten und über die Oberfläche des normalen Metalls stehen daher nicht im Widerspruch zu den Aussagen der beiden vorangehenden Arbeiten, sondern sind nur eine Ergänzung und Erweiterung.

*Der Aufbau und die Umwandlung einer dünnen Schicht.* Das Metallatom im Metaldampf hat eine Ionisierungsspannung von einigen Volt, so daß zum Abreißen des äußeren Elektrons durch Temperaturerhöhung eine Temperatur von einigen  $10000^{\circ}$  nötig ist. Wenn aus diesem Dampf eine Schicht hergestellt wird, so besteht für das erste auf die Auffangfläche auftreffende Atom keine Veranlassung, diese Ionisierungsspannung herunterzusetzen, wenn man von dem etwa vorhandenen Einfluß der Unterlage absieht. Diese „Schicht“ aus einem Atom hat formal eine Umwandlungstemperatur, die gleich der Ionisierungstemperatur des isolierten Atoms im Metaldampf ist. Natürlich hat der Begriff „Umwandlungstemperatur“ für ein einzelnes Atom noch keinen Sinn, da eine Kristallisation nicht eintreten kann. Auch für die nächsten auf die Auffangfläche kommenden Atome wird die Ionisierungstemperatur so lange nicht herabgesetzt, als die Abstände der Atome auf der Fläche noch vergleichbar mit denen im Gas sind. Eine solche

„Schicht“ ist also bei allen experimentell erreichbaren Temperaturen amorph. Wird die Zahl der Atome größer, so daß die Atomabstände vergleichbar mit den Abständen in festen und flüssigen Körpern werden, so wird die Ionisierungstemperatur durch die Wechselwirkung der Nachbaratome heruntersgesetzt, wie aus der Möglichkeit der Bildung des normalen kristallinen

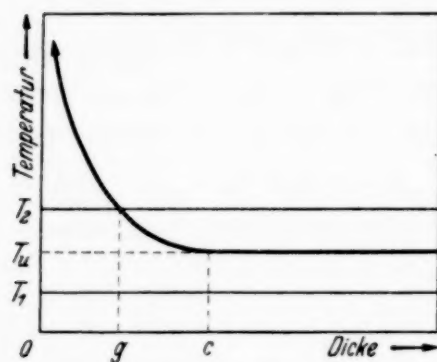


Fig. 1.

Metalls bei tiefen Temperaturen folgt. Mit steigender Schichtdicke wird demnach die Umwandlungstemperatur, die ja mit der Ionisierungstemperatur zusammenfällt, heruntersgesetzt. Schließlich wird die Zahl der Atome so groß, daß die neu hinzukommenden Atome keinen Einfluß auf die ersten Atome der Schicht ausüben können, da der gegenseitige Abstand zu groß geworden ist. Ist

die Schichtdicke so groß, daß die Zahl der durch die neu hinzukommenden Atome noch beeinflussten Atome klein ist zur Gesamtzahl der Atome in der Schicht, dann ist die Umwandlungstemperatur der Schicht unabhängig von der Dicke geworden und jetzt erst als Materialkonstante anzusehen. Auf Schichten, die mindestens diese Dicke erreicht hatten, bezogen sich alle Aussagen der Arbeiten (I) und (II), die sich auf die Umwandlungstemperatur der amorphen Modifikation bezogen. In dünneren Schichten liegt die Umwandlungstemperatur zwischen der Ionisierungstemperatur des isolierten Atoms im Dampf und der Umwandlungstemperatur in solchen Schichten, bei denen die Umwandlungstemperatur unabhängig von der Dicke geworden ist und die daher als Materialkonstante anzusehen ist. Für die Bestimmung der Umwandlungstemperatur als Materialkonstante muß daher die Schicht eine genügende Dicke haben, die in der Größenordnung von  $10^{-6}$  cm liegen dürfte, wobei es allerdings denkbar wäre, daß ein Umwandlungsverzug eintreten könnte.

In der Fig. 1 sei durch die ausgezogene Kurve angedeutet, wie der Verlauf der Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke ungefähr vor sich gehen kann. Die Umwandlungstemperatur fällt also von einem sehr hohen Wert, der der Ionisierungsspannung des Metallatoms im Dampf entspricht, ab und erreicht bei einer bestimmten Dicke einen konstanten Wert. Dieser von der Dicke unabhängige Wert ist die Umwandlungstemperatur  $T_u$ , die als Materialkonstante anzusehen ist. (Wenn mit der Umwandlungstemperatur die Materialkonstante des betreffenden Metalls gemeint ist, setzen wir ein  $T_u$  hinzu, eine Abkürzung, die also nur

für Schichten gültig ist, deren Dicke mindestens den in der Fig. 1 mit  $c$  bezeichneten Wert erreicht hat.

Bei der Herstellung einer Schicht sind nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall. Die Umwandlungstemperatur  $T_u$  liegt höher als die Temperatur  $T_1$ , die die Schicht bei der Herstellung erreicht. (Alle sonst auf die Schicht gebrachte Energie sei Null.) Die Schicht ist dann vollkommen amorph und bleibt es auch bei beliebiger Schichtdicke. Soll diese Schicht in das normale Metall umgewandelt werden, so muß die Schichttemperatur entsprechend erhöht werden.

2. Fall. Die Umwandlungstemperatur  $T_u$  liegt tiefer als die Temperatur  $T_2$ , die die Schicht bei der Herstellung erreicht. Beim Aufbau der Schicht kann sich zunächst nur die amorphe Phase bilden. Mit größer werdender Schichtdicke fällt die Umwandlungstemperatur ab und fällt bei einer ganz bestimmten Dicke, die in der Figur mit  $g$  bezeichnet ist, mit der Schichttemperatur zusammen. In diesem Augenblick tritt Kristallisation ein, und es kann sich von jetzt ab nur mehr das kristalline Metall bilden.

Der zweite Fall ist der weitaus häufigere, weil erstens die Umwandlungstemperatur  $T_u$  bei den meisten Metallen sehr tief liegt, und zweitens, weil die sonst auf die Schicht bei der Herstellung gebrachte Energie fast immer einer Temperatur entspricht, die oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_u$  liegt. Es lassen sich aber mit Hilfe dieser Vorstellungen über den Gang der Umwandlungstemperatur mit der Schichtdicke alle abnormen Eigenschaften dünner und dünnster Schichten erklären; und nachdem die Existenz der amorphen Modifikation nachgewiesen ist [siehe (I) und (II)!] ist die Erklärung der Besonderheiten dünnster Schichten mit dem amorphen Zustand die einzig mögliche, und die meisten Versuche an dünnen Schichten sprechen auch mehr für diese Auffassung. Daß die Ansichten über den Aufbau dünner Metallschichten immer noch geteilt sind, ist vor allem auf die Ergebnisse der Elektronenbeugungsversuche an diesen Schichten zu schieben, die sehr oft kristallinen Aufbau dieser Schichten anzeigen. Daß aber die Entscheidung dieser Frage nur unter Berücksichtigung vieler Umstände mit Elektronenstrahluntersuchungen möglich ist, haben wir für die amorphe Modifikation in dicken Schichten in (II) gesehen. Genau dieselben Umstände spielen auch bei der Untersuchung dünnster Schichten eine Rolle, so daß die Schlüsse aus den Ergebnissen dieser Versuche ebenso vorsichtig gezogen werden müssen. Allerdings ist in sehr dünnen Schichten der amorphe Aufbau der Schicht leichter nachzuweisen, da die Umwandlungstemperatur um so höher ist, je dünner die Schicht ist, so daß erstens die Herstellung wirklich amorpher Schichten leichter ist und zweitens eine Umwandlung

durch den Elektronenstrahl nicht so leicht zu befürchten ist. So zeigen denn auch die Elektronenstrahluntersuchungen an dünnen Gold- und Silberschichten von Rama Swamy<sup>1)</sup> sehr schön den Übergang vom amorphen Aufbau in sehr dünnen Schichten zum kristallinen in dickeren, gerade so, wie es die oben wiedergegebenen Überlegungen verlangen. Die Dicke, bei der der Überschlagn erfolgt, ist die in der Fig. 1 mit  $g$  bezeichnete. Besonders deutlich sprechen auch die optischen Versuche an dünnsten Schichten für den amorphen Charakter dieser Schichten<sup>2)</sup>, ein Umstand, der auch wohl auf die leichte Herstellbarkeit wirklich amorpher Schichten bei sehr kleinen Dicken zu schieben ist. Sehr eindrucksvoll zeigt auch der Stempelversuch von Deubner<sup>3)</sup>, daß die Struktur der Schichten von der Dicke abhängig ist.

Bei solchen Metallen, bei denen die Umwandlungstemperatur unterhalb der Herstellungstemperatur liegt, sind also sehr dünne Schichten immer amorph, wenn nicht in anderer Form zu viel Energie auf die Schicht gebracht wird, dagegen dicke Schichten immer kristallin. Dazwischen liegt ein Gebiet, in dem sehr kleine Veränderungen in den Herstellungsbedingungen einmal eine amorphe, das andere Mal eine kristalline Struktur der Schicht ergeben, wodurch sich die widersprechenden Ansichten über den Aufbau dünner Metallschichten wenigstens zum Teil erklären lassen dürften. Hat eine Metallschicht ungefähr die Dicke  $g$ , wie sie in der Fig. 1 genannt ist, so daß also die zu dieser Dicke gehörende Umwandlungstemperatur in der Nähe der Schichttemperatur liegt, so kann eine kleine Vergrößerung der Schichtdicke diese vom amorphen in den kristallinen Zustand überführen. Ebenso kann bei genau gleicher Schichtdicke eine kleine Änderung der Herstellungstemperatur die Struktur zweier Schichten grundlegend ändern. Daß allerdings die Übergänge nicht so sprunghaft vor sich gehen, wie es nach dem hier Gesagten den Anschein hat, werden wir im nächsten Abschnitt sehen.

Die kritische Dicke  $g$  spielt auch in den Untersuchungen von Jagersberger und Schmid eine Rolle<sup>4)</sup>. Bei ihren Versuchen über die optische Durchlässigkeit dünner Silberschichten stellten sie fest, daß für die Strukturänderung einer solchen Schicht eine untere Grenzdicke besteht. Diese Grenzdicke muß identisch mit der Dicke  $g$  sein, unterhalb der die Umwandlungstemperatur höher als die Schichttemperatur wird, so daß Umwandlungen ohne Temperaturerhöhung nicht erfolgen können. Ein Blick

<sup>1)</sup> S. Rama Swamy, Proc. of the Indian Acad. of Sciences IV, Nr. 6, Sec. A, 1936. — <sup>2)</sup> A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **88**, 265, 1934; **89**, 557, 1934; A. Jagersberger, ebenda **89**, 564, 1934; H. Murmann, ebenda **89**, 426, 1934. — <sup>3)</sup> A. Deubner, Naturwissensch. **23**, 557, 1935. — <sup>4)</sup> A. Jagersberger u. F. Schmid l. c.

auf die Fig. 1 zeigt sofort, daß die von Jagersberger und Schmid gefundene Grenzdicke von der Temperatur abhängig sein muß, so daß sie sich bei höherer Temperatur zu kleineren, bei tieferer Temperatur zu höheren Werten verschiebt.

Nicht nur in solchen Schichten, die durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung auf einer Auffangfläche niedergeschlagen sind, spielen die hier wiedergegebenen Überlegungen eine Rolle, sondern auch bei chemischen Prozessen, wo sich bei irgendeiner Reaktion ein metallischer Niederschlag bildet. Wird der metallische Niederschlag so gewonnen, daß den Atomen keine Energie zugeführt wird, bestimmt bei den Metallen mit einer Umwandlungstemperatur kleiner als die Lösung einzig und allein der Durchmesser der Metallpartikel die Struktur des Metallniederschlags. Das Metall bleibt bis zu einem ganz bestimmten von der Temperatur abhängigen Durchmesser der Teilchen amorph; bei größeren Teilchen kann sich nur das kristalline Metall bilden. Diese Überlegungen wurden bei einem Silberniederschlag bestätigt gefunden, der durch Einleiten von Kohlenoxyd in ammoniakalische Silberoxydlösung hergestellt war. Es bildet sich zuerst ein gelblich-bräunlicher Niederschlag, der nach einiger Zeit ziemlich plötzlich ins Schwärzliche umschlägt. Der Durchmesser der Partikel beim Farbumschlag muß ungefähr gleich der Dicke  $g$  der Fig. 1 sein, wenn die Lösungstemperatur gleich der Schichttemperatur ist, bei der die Umwandlungstemperatur mit dieser Temperatur zusammenfällt.

*Die Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit vom Abstand der Atome von der Oberfläche der Schicht.* In den bisherigen Überlegungen ist angenommen worden, daß jede amorphe Schicht eine ganz bestimmte Umwandlungstemperatur besitzt, die in dicken Schichten von der Dicke unabhängig, dagegen in dünnen von ihr abhängig sein soll. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall. Für das einzelne Atom wird die Höhe der Umwandlungstemperatur durch die Wirkung der Nachbaratome bestimmt. Es ist ohne weiteres klar, daß für ein Atom auf der Oberfläche einer Schicht die Wechselwirkungen der Nachbaratome kleiner sind als für ein Atom in der Mitte, das von allen Seiten von Nachbarn umgeben ist. Die Ionisierungstemperatur ist daher für die Atome auf der Oberfläche weniger herabgesetzt als für die anderen Atome, ganz gleichgültig, ob wir es mit einer dünnen oder dicken amorphen Schicht zu tun haben.

Wird eine dicke amorphe Schicht genau auf die Umwandlungstemperatur  $T_u$  erhitzt, so bleibt die Oberfläche amorph. Um eine vollkommene Umwandlung herbeizuführen, muß die Temperatur wesentlich über die nur für die Atome im Innern der Schicht gültige Umwandlungstemperatur  $T_u$

erhöht werden. Der Einfluß der Oberfläche ist um so kleiner, je dicker die Schicht ist. Denn der exponentielle Abfall der Umwandlungstemperatur bis zum konstanten Wert  $T_u$  geht bei dicken und bei dünnen Schichten in gleicher Weise vor sich; der prozentuale Anteil der Randatome ist daher um so größer, je dünner die Schicht ist.

Zur Veranschaulichung des Gesagten ist in Fig. 2 für fünf verschiedene Schichtdicken der Verlauf der Umwandlungstemperatur angedeutet. Diese Kurven sind natürlich nicht durch das Experiment gewonnen; die experimen-

telle Bestimmung dieser Kurven wird, wenn überhaupt möglich, sehr schwierig sein.

Die Atome der Schicht mit der Dicke  $e$ , haben zu 80% die konstante Umwandlungstemperatur  $T_u$ , für die übrigen 20% liegt die Umwandlungstemperatur je nach dem Abstände vom Rande der Schicht zwischen einem bestimmten hohen Wert und der Umwandlungstemperatur  $T_u$ . Ist die Schicht halb so dick, haben nur mehr 60% die Umwandlungstemperatur  $T_u$ . Bei der nächsten Schicht, die Dicke sei mit  $c = \frac{1}{5}e$  bezeichnet,

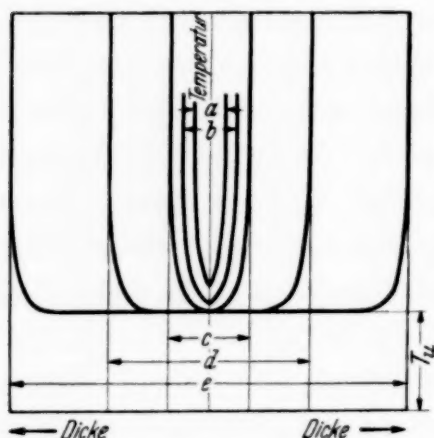


Fig. 2.

net, hat nur eine dünne Fläche in der Mitte der Schicht die Umwandlungstemperatur  $T_u$ . Diese Schicht hat gerade die Minstdicke  $c$  der Fig. 1. Wird die Schichtdicke noch kleiner wie bei den Schichten  $b$  und  $a$ , so erreichen die exponentiellen Zweige der Umwandlungstemperatur den konstanten Wert  $T_u$  nicht mehr. Es ist daher besonders bei Schichten mit der Minstdicke und darunter an sich nicht richtig, von einer bestimmten Umwandlungstemperatur zu sprechen, wie wir es im vorangehenden Abschnitt getan haben. Da es aber fast immer auf die kleinste Temperatur ankommt, bei der die Umwandlung einer Schicht beginnt, soll unter Umwandlungstemperatur einer dünnen Schicht die Umwandlungstemperatur der innersten Teile der Schicht verstanden sein, genau wie es auch in dicken Schichten der Fall ist, bei der die Umwandlungstemperatur den Wert  $T_u$  als Materialkonstante auch nur im Innern der Schicht erreicht.

Man erkennt nach der Fig. 2 sofort, daß es zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur  $T_u$  genügt, daß die Schicht die Minstdicke  $c$  hat, aber nur, wenn die Bestimmung mittels der elektrischen Leitfähigkeit vorgenommen wird. Wird eine Schicht mit der Dicke  $c$  genau auf die Umwandlungstemperatur erhitzt, so bleibt die Schicht amorph, so daß mit

Röntgen- oder Elektronenstrahlen keine Änderung im Aufbau der Schicht festzustellen wäre. Wird aber die elektrische Leitfähigkeit gemessen, so setzt bei der Temperatur  $T_u$  die Leitfähigkeit ein, so daß der Beginn der Umwandlung erkannt werden kann. Aber von einem sprunghaften Einsetzen der Leitfähigkeit kann nicht mehr die Rede sein. Es ist behauptet worden<sup>1)</sup>, daß die Leitfähigkeitsverbesserung bei der Umwandlung nicht auf den Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand geschoben werden könne, da die Umwandlung zu langsam vor sich gehe. Auf diesen Punkt ist schon in (II) näher eingegangen. Das Einsetzen der Umwandlung kann schon wegen des statistischen Charakters der Ionisierungstemperatur und damit der Umwandlung nicht vollkommen unstetig einsetzen. Wir erkennen jetzt außerdem, daß auch der weitere Verlauf der Umwandlung nur unter sehr günstigen Umständen so unstetig verlaufen kann, wie es verlangt wird, und wie es nur in seltenen Fällen tatsächlich beobachtet wird [siehe (II)!]. „Außer durch die sich an die Umwandlung anschließende Gitterverbesserung tritt nach der Umwandlung eine um so stärkere Leitfähigkeitsverbesserung auf, je dünner die Schicht ist, bis bei Schichten mit der Mindestdicke die ganze Leitfähigkeitsverbesserung auf das Temperaturgebiet oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_u$  fällt. Auch wenn jedes Atom der Schicht sofort bei der Umwandlung in einen idealen Einkristall eingeordnet würde, könnte diese Einordnung und damit die Leitfähigkeit des Einkristalls nur bei sehr hohen Temperaturen erreicht werden, wenn die Schicht vollständig umgewandelt werden sollte. Die durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung hergestellten amorphen Schichten haben in den seltensten Fällen eine so große Dicke, daß die amorphen Oberflächenschichten keine Rolle mehr spielen können. Dazu kommt, daß der Aufbau der amorphen Schicht kaum so gleichmäßig sein kann, daß überall in der Schicht für alle Atome die mittleren Abstände vollkommen gleich sind. Schwankungen in der Dichte, Lücken und vor allem fremde Beimengungen schaffen lokal für Atome Verhältnisse, wie sie an der Oberfläche der Schicht herrschen, so daß auch für diese Atome die Umwandlungstemperatur heraufgesetzt ist. Dadurch ist der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand weiter verlangsamt.

*Die Oberfläche des normalen Metalls.* Wie wir gesehen haben, geht eine amorphe Metallschicht von beliebiger Dicke beim Erwärmen auf die Umwandlungstemperatur  $T_u$  nicht vollständig in den kristallinen Zustand über; es bleibt eine amorphe Oberflächenschicht bestehen, die nur durch wesentlich höheres Erhitzen zum Verschwinden gebracht werden kann.

<sup>1)</sup> G. Tammann, Ann. d. Phys. (5) **22**, 73, 1935.

Die dazu nötigen Temperaturen liegen auch bei den Metallen mit niedriger Umwandlungstemperatur  $T_u$  wesentlich höher als die Zimmertemperatur. Auf der Oberfläche eines jeden Metalls ist daher bei gewöhnlicher Temperatur eine amorphe Oberflächenschicht existenzfähig. Durch Erwärmen auf eine bestimmte hohe Temperatur kann allerdings diese amorphe Oberflächenschicht irreversibel in das normale Metall vollständig umgewandelt werden, so daß nicht jedes Metall bei gewöhnlicher Temperatur eine amorphe Oberflächenschicht haben muß.

Die Metallgegenstände des täglichen Lebens haben entweder bei ihrer Herstellung oder bei ihrer Bearbeitung eine so hohe Temperaturerhöhung erfahren, daß die Umwandlung der amorphen Oberflächenschicht, wenn überhaupt eine solche bestanden hat, immer ziemlich vollkommen sein muß. Wenn aber auf ihnen auf irgendeine Weise eine amorphe Schicht hergestellt ist, ist sie stabil und kann nur durch genügend hohes Erhitzen entfernt werden.

Untersuchungen der Oberfläche des normalen Metalls mittels Elektronenstrahlen haben gezeigt, daß man tatsächlich Oberflächenschichten erzeugen kann, die nach dem Gesagten und nach den Eigenschaften dieser Schichten nur mit der amorphen Metallmodifikation identifiziert werden können.

Von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> ist festgestellt worden, daß durch intensives Bearbeiten der Oberfläche des normalen Metalls durch Schmirgeln, Polieren, Drücken und Hämmern auf ihnen sich eine Schicht bildet, die bei Elektronenstrahluntersuchungen dieselben Interferenzen ergeben wie eine „einatomige Flüssigkeit“. Als einatomige Flüssigkeit kann auch eine amorphe Metallmodifikation angesehen werden, und die Möglichkeit der Bildung einer amorphen Oberflächenschicht ist ohne weiteres gegeben, da ein Atom, das aus irgendeinem Grunde aus dem Kristallverband entfernt ist, an der Oberfläche des Metalls keine Möglichkeit mehr hat, bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das Kristallgitter eingeordnet zu werden. Dieser Abbau des Gitters kann dann fortschreitend weitergeführt werden, bei Metallen mit einer Umwandlungstemperatur  $T_u$  oberhalb der Versuchstemperatur bis zu theoretisch wenigstens beliebigen Dicken, bei Metallen mit einer Umwandlungstemperatur  $T_u$  unterhalb der Versuchstemperatur bis zu einer bestimmten von der Höhe der Umwandlungstemperatur  $T_u$  und der Höhe der Versuchstemperatur abhängigen Dicke, die halb so groß ist wie die in Fig. 1 mit  $g$  bezeichnete. Durch genügend hohes Erhitzen können alle amorphen Oberflächenschichten wieder in das normale Metall überführt werden.

<sup>1)</sup> H. Raether, ZS. f. Phys. **86**, 82, 1933.

Im Rahmen des ganzen Bildes über die amorphe Metallmodifikation und die Umwandlung gesehen besteht kaum eine Möglichkeit, die Oberflächenschichten auf dem normalen Metall anders als mit dem amorphen Aufbau dieser Schichten zu erklären. Diese Annahme liegt um so näher, als die Oberflächenschichten bei den untersuchten Metallen bemerkenswert gleichartig sind. So schwanken die mittleren Atomabstände bei den Oberflächenschichten nur sehr wenig. Gerade das müssen wir für die amorphe Metallmodifikation verlangen, wenn wir die Gültigkeit der in (I) angegebenen Leitfähigkeitsformel wenigstens für mittlere Temperaturen voraussetzen. Und bisher ist diese Formel nur für solche Metalle nicht gültig gewesen, bei denen der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand anomal vor sich geht. Die Gleichartigkeit der amorphen Metallmodifikation bei den verschiedenen Metallen kommt auch in der gleichartigen Farbe bei allen amorphen Metallen zum Ausdruck. Der Nachweis einer amorphen Oberflächenschicht ist noch leichter als bei einer sehr dünnen amorphen Schicht. Denn ebenso wie bei diesen ist die Umwandlungstemperatur an der Oberfläche so hoch, daß eine Umwandlung nicht leicht befürchtet werden muß, und außerdem bildet das unter der Schicht liegende Metall eine so große Wärmekapazität, daß eine schädliche lokale Erwärmung nicht leicht auftreten kann.

Den amorphen Oberflächenschichten auf den normalen Metallen kommt vielleicht eine größere praktische Bedeutung zu als es zunächst den Anschein hat. Da sehr viele Gegenstände des täglichen Lebens oberflächlich so durch Drehen, Hämmern, Schmirgeln oder Polieren bearbeitet sind, daß sich diese Oberflächenschichten bilden können, sind diese Schichten sehr verbreitet. Nun sind zweifellos die chemischen Eigenschaften der amorphen Metallmodifikationen verschieden von denen des normalen Metalls. So löst sich z. B. eine amorphe Antimonschicht langsamer in verdünnter Säure auf als eine gleiche, die durch Erwärmen umgewandelt ist. Auch das von Eimecke dargestellte, wahrscheinlich amorphe Gallium „fällt auf durch Reaktionsträgheit“<sup>1)</sup>. Wenn das eine allgemeine Eigenschaft der amorphen Modifikation ist, braucht die größere chemische Festigkeit polierter Metallgegenstände nicht nur auf die bei der Polierung eintretende Ausglättung der Oberfläche zu schieben sein, sie kann zum Teil wenigstens auch auf die Entstehung der amorphen Oberflächenschicht bei der Bearbeitung zurückzuführen sein.

*Ankara (Türkei), Yüksek Ziraat Enstitüsü, Fizik Enstitüsü, Juni 1937.*

<sup>1)</sup> E. Eimecke, Naturwissensch. **23**, 131, 1935.

## Untersuchungen über die Umwandlung des amorphen in kristallinen Kohlenstoff \*).

Von **Münif Celebi** in Ankara (Türkei).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1937.)

Es wurde amorpher Kohlenstoff dargestellt, dessen Leitfähigkeit etwa  $2,5 \cdot 10^{10}$ -mal kleiner war als der kleinste bisher in der Literatur angegebene Wert. Erwärmt man diese Modifikation, so beginnt bei etwa  $600^{\circ}\text{C}$  eine Umwandlung, die von einer sprunghaft einsetzenden Leitfähigkeitssteigerung begleitet ist und die der Umwandlung der amorphen Metallmodifikationen entspricht. Bemerkenswert ist, daß in dieser amorphen Kohle bei einer reproduzierbaren Feldstärke Stromübergänge stattfinden können, die dem Funkenübergang in Luft entsprechen.

*Einleitung.* Bei den auf der Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen stehenden Elementen kommen häufig zwei Modifikationen vor, von denen die als amorph bezeichnete ein Nichtleiter, die kristalline hingegen ein guter Leiter für Elektrizität und Wärme ist und daher metallischen Charakter zeigt. Durch Erwärmen läßt sich die nichtleitende in die leitende Modifikation überführen. Da von anderer Seite<sup>1)</sup> ein gleiches Verhalten auch bei Modifikationen gefunden worden ist, die auf bestimmte Weise aus sogenannten echten Metallen hergestellt waren, so liegt es nahe, die beiden Vorgänge für prinzipiell gleichartig zu halten und die Möglichkeit des amorphen Zustandes grundsätzlich als für alle Metalle bestehend anzunehmen. In dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß die Umwandlung des amorphen in kristallinen Kohlenstoff, die in dem Endprodukt Graphit am ausgeprägtesten zustande gekommen ist, ganz der genannten Umwandlung der amorphen in die kristalline Modifikation bei den echten Metallen entspricht. Da nun die amorphe Modifikation beim Kohlenstoff reiner als bei Metallen und auch leicht in großen Mengen hergestellt werden kann, so lassen sich hier die charakteristischen Eigenschaften der amorphen Modifikation und die Vorgänge bei der Umwandlung viel besser untersuchen als bei den Metallen, deren amorphe Modifikationen von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen, sich nur in sehr geringen Mengen und nie völlig rein darstellen lassen.

\*) Auszug aus der gleichnamigen Dissertation, die in deutscher und türkischer Sprache als Nr. 54 der Hochschulveröffentlichungen aus dem Yüsek Ziraat Enstitüsü Ankara (Türkei) erscheinen wird.

<sup>1)</sup> J. Kramer, Ann. d. Phys. (5) **1**, 37, 1934; J. Kramer u. H. Zahn, Naturwissensch. **20**, 792, 1932.

*Herstellung des amorphen Kohlenstoffs.* Meistens wird Ruß als amorpher Kohlenstoff bezeichnet. Leitfähigkeitsmessungen an Ruß, der aus Leuchtgasflammen, die durch Benzol karburiert waren, gewonnen war, zeigten aber, daß der Anteil an leitendem, d. h. kristallinem Kohlenstoff, wenn auch klein, doch immerhin so groß war, daß die Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs und der Umwandlungsvorgang an Ruß nicht hinreichend sauber untersucht werden konnten. Dagegen liefert das bekannte Verfahren, Zucker mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln, eine Kohlenstoffmodifikation, die nach mehrfachem intensivem Auswaschen und energischem Trocknen solche Eigenschaften aufweist, daß es gerechtfertigt erscheint, sie als nahezu vollkommen amorph anzusehen.

*Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante des amorphen Kohlenstoffs.* Der so hergestellte amorphe Kohlenstoff weicht vor allem in seinem elektrischen Leitvermögen sehr stark von dem Verhalten der gewöhnlich als amorph bezeichneten Modifikationen ab. So wird beispielsweise die Leitfähigkeit von Lampenruß mit  $0,25^1)$  angegeben bzw. der spezifische Widerstand mit  $4 \text{ Ohm/cm}^3$ . In Übereinstimmung damit wurden für den vorstehend erwähnten, aus karburiertem Leuchtgas hergestellten Ruß Werte gefunden, die zwischen 2 und  $20 \text{ Ohm/cm}^3$  lagen und sich zudem zeitlich änderten; genauere Messungen wurden nicht vorgenommen. Dagegen konnte der spezifische Widerstand des durch Verkohlen von Zucker gewonnenen amorphen Kohlenstoffs durch energisches Trocknen bis auf  $1 \cdot 10^{11} \text{ Ohm/cm}^3$  gebracht werden. Amorphe Kohle muß daher als wirklicher Isolator bezeichnet werden, da ihr spezifischer Widerstand etwa zehnmal größer als der des Marmors ist und dem des gewöhnlichen Glases ziemlich nahe kommt. Da Kohlenstoff von so geringem Leitvermögen für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen vollkommen genügte, so wurde davon Abstand genommen, weitere Verbesserungen des Isolationsvermögens anzustreben.

Infolge dieses hohen spezifischen Widerstandes bereitete es keine Schwierigkeiten, die Dielektrizitätskonstante dieses amorphen Kohlenstoffs zu messen. Die Bestimmung konnte in der Kapazitätsmeßbrücke mit Mittelfrequenzwechselstrom vorgenommen werden und ergab für die Dielektrizitätskonstante den Wert 3,9. Da aber die Messungen mit pulverförmigem Material ausgeführt wurden, so daß der Kondensatorzwischenraum nicht völlig ausgefüllt sein konnte, so kann die Zahl 3,9 nur als unterer Grenzwert bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Handb. d. anorg. Chemie von R. Abegg, III. Band, 2. Abteilung, S. 63.

*Die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs.* Ebenso wie eine nicht-leitende amorphe Metallmodifikation geht auch der amorphe Kohlenstoff durch Erwärmen über eine bestimmte Temperatur hinaus in die leitende kristalline Modifikation über, wobei bei hinreichend lang andauernder und genügend hoher Temperatursteigerung als Endprodukt der Umwandlung bekanntlich Graphit auftreten muß. Der Beginn dieser Umwandlung kann am einfachsten durch das Auftreten der ausgesprochenen elektrischen Leitfähigkeit erkannt werden. Wenn in gleicher Weise wie für die amorphen Metallmodifikationen<sup>1)</sup> eine ausgeprägte Umwandlungstemperatur besteht, so darf bis zu dieser Temperatur nur eine reversible Leitfähigkeitszunahme bei der amorphen Kohle auftreten; hingegen muß nach Erreichen bzw. Überschreiten der Umwandlungstemperatur die Leitfähigkeit der Kohle einen sehr viel höheren Wert annehmen, der in seiner Größenordnung auch nach stattgefundener Abkühlung bestehen bleiben muß. Derartige an Ruß angestellte Versuche — Ruß enthält, wie schon erwähnt, einen merklichen Anteil kristallinen Kohlenstoffs — lassen nun *nicht* erkennen, daß eine scharf ausgeprägte Umwandlungstemperatur besteht. In Fig. 1 sind die Ergebnisse einer Meßreihe dargestellt, bei der die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur untersucht war; dabei stellt die ausgezogene Kurve den Vorgang bei der Erwärmung, die gestrichelte den bei der Abkühlung dar. Die Leitfähigkeit steigt, wenn auch stark zunehmend, so doch völlig kontinuierlich mit der Temperatur an. Nach Abkühlung bleibt eine erhebliche irreversible Leitfähigkeitsverbesserung bestehen, die erkennen läßt, daß der Betrag des kristallinen Anteils durch die stattgefundene Erwärmung etwa neunmal größer geworden ist. Man darf daraus schließen, daß, wenn wie anzunehmen ist, Ruß ein Gemenge aus amorphen und kristallinen Bestandteilen ist, die amorphen der Menge nach erheblich überwiegen müssen, jedenfalls, wenn der Ruß aus einer hinreichend kühlen Flamme ausgeschieden worden ist. Von diesen amorphen Bestandteilen ist dann bei dem in Fig. 1 veranschaulichten Vorgang ein recht erheblicher Teil umgewandelt worden, und zwar offensichtlich der Hauptsache nach bei höherer Temperatur. Trotzdem ist es nicht möglich, an Hand dieser Kurve irgendeine bestimmte Temperatur als „Umwandlungstemperatur“ festzulegen, denn das wäre nur möglich, wenn die Leitfähigkeitssteigerung innerhalb eines ganz engen Temperaturintervalls vor sich gehen würde.

In Wirklichkeit ist aber die ansteigende Kurve durch das Vorhandensein schon vorher vorhandenen kristallinen Kohlenstoffs beeinflußt. Daß

<sup>1)</sup> J. Kramer, l. c.

dem amorphen Kohlenstoff in der Tat eine sehr gut definierte Umwandlungstemperatur zukommt, zeigt ungemein deutlich Fig. 2, in der ein Versuch dargestellt ist, der aber mit aus Zucker gewonnener amorpher Kohle vorgenommen war.

Hier tritt die Leitfähigkeitsverbesserung innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches auf, der bei etwa  $600^{\circ}\text{C}$  liegt<sup>1)</sup>; entsprechend der sehr geringen Leitfähigkeit der reinen amorphen Kohle ist der Sprung, der den

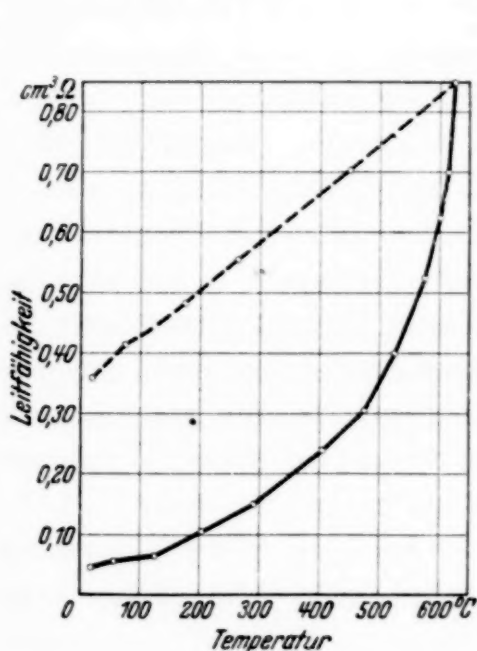


Fig. 1.



Fig. 2.

Beginn der Umwandlung erkennen läßt, sehr groß. Auch nach Überschreiten der Umwandlungstemperatur findet eine weitere Zunahme der Leitfähigkeit statt, von der die Fig. 2 nur den Beginn erkennen läßt. Eine weitere Verfolgung der Versuche über Temperaturen von  $780^{\circ}\text{C}$  hinaus konnte mit den hier verfügbaren Mitteln nicht durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, daß bei genügend lang dauernder und hinreichend hoher Erhitzung — über  $2000^{\circ}$  hinaus — schließlich das Leitvermögen des Graphits erreicht wird. Die dauernden Leitfähigkeitsverbesserungen, die bei diesen Versuchen

<sup>1)</sup> K. Y. King u. K. Ping (Journ. Chin. Chem. Soc. **1**, 208, 1933) haben die Umwandlungstemperatur des amorphen Kohlenstoffs zu  $500^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die Arbeit war uns nicht zugänglich, so daß keine Gegenüberstellung vorgenommen werden konnte. Es braucht aber kein Widerspruch zu bestehen, da die Bestimmung der oben angegebenen Umwandlungstemperatur an Zuckerkohle vorgenommen wurde. Da die Dichte der amorphen Kohle, wodurch die Höhe der Umwandlungstemperatur mitbestimmt wird, je nach der Herkunft verschieden sein kann, ist auch die Umwandlungstemperatur nicht immer als gleich anzusehen.

erreicht wurden, waren an der Anfangsleitfähigkeit gemessen, schon sehr groß; die höchste gemessene Endleitfähigkeit betrug etwa das  $6,7 \cdot 10^8$ fache der Anfangsleitfähigkeit.

Die Versuche, die zur Vermeidung von Oxydationsvorgängen natürlich im Hochvakuum ausgeführt werden mußten, wurden nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Bei dem ersten Verfahren wurde der Widerstand von Kohlepulver, das in einem kleinen elektrisch zu heizenden Chamottezylinder zwischen Stahlelektroden zusammengepreßt war, ständig gemessen, während gleichzeitig die zugehörige Temperatur durch ein Thermoelement festgestellt war. Diese Methode liefert verhältnismäßig rasch und bequem ein Bild von dem Verlauf des Vorgangs; sie ist aber gewissen Bedenken unterworfen, da wegen der Langsamkeit des Temperatúrausgleichs Unsicherheit hinsichtlich der Zusammengehörigkeit der gemessenen Temperaturen und Widerstandswerte besteht. Das zweite Verfahren vermeidet diese Unbestimmtheit, erfordert aber eine große Anzahl langdauernder Versuchsreihen. Hier wurde eine bestimmte Menge des Ausgangsmaterials, nachdem der Widerstand in der Anordnung bei Zimmertemperatur gemessen war, lange Zeit dauernd auf eine konstante hohe Temperatur gebracht und dann nach dem Wiederabkühlen der Widerstand nochmals bestimmt. Das Verfahren wurde dann mit einer neuen Probe bei einer anderen Temperatur wiederholt und in gleicher Weise durch den ganzen untersuchten Temperaturbereich hindurch, wobei die gewählten Temperaturintervalle auf Grund des nach dem ersten Verfahren ermittelten Verlaufs gewählt wurden. In dem kritischen Bereich zwischen 550 und 650° wurden die Versuche in einem Intervall von 25° vorgenommen. Auf diese Weise gelangt nur die irreversible Leitfähigkeitszunahme zur Messung, die erst nach Überschreitung der Umwandlungstemperatur zu beobachten ist. Der in Fig. 2 dargestellte Verlauf ist auf Grund der nach der zweiten Methode erhaltenen Ergebnisse gezeichnet.

Neben dieser irreversiblen Leitfähigkeitsverbesserung tritt während des Erhitzens auch schon unterhalb des Umwandlungspunktes eine reversible Leitfähigkeitszunahme auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Diese ist natürlich nur mittels des ersten Verfahrens zu beobachten. Auch sie übersteigt das Anfangsleitvermögen sehr bedeutend, ist aber im Vergleich zu der irreversiblen sehr klein. Es ist daher in der nachstehenden Tabelle 1 ein Leitfähigkeitsverlauf über den ganzen Temperaturbereich wiedergegeben, wie er durch eine nach der ersten Methode vorgenommene Meßreihe erhalten wurde.

Tabelle 1.

Zeit		Temperatur in °C	Umgerechneter Galvanometer- ausschlag in mm	Zeit		Temperatur in °C	Umgerechneter Galvanometer- ausschlag in mm
Std.	Min.			Std.	Min.		
0	—	20 <sup>0</sup>	1 · 10 <sup>0</sup>	5	—	560 <sup>0</sup>	8,0 · 10 <sup>3</sup>
—	30	175 <sup>0</sup>	7 · 10 <sup>0</sup>	5	15	570 <sup>0</sup>	9,4 · 10 <sup>3</sup>
1	—	250 <sup>0</sup>	2,6 · 10 <sup>1</sup>	5	40	600 <sup>0</sup>	3,3 · 10 <sup>4</sup>
1	30	280 <sup>0</sup>	5,0 · 10 <sup>1</sup>	6	—	605 <sup>0</sup>	4,3 · 10 <sup>6</sup>
2	—	320 <sup>0</sup>	1,1 · 10 <sup>2</sup>	6	15	620 <sup>0</sup>	1,5 · 10 <sup>7</sup>
2	30	370 <sup>0</sup>	2,7 · 10 <sup>2</sup>	6	40	625 <sup>0</sup>	1,8 · 10 <sup>7</sup>
3	—	400 <sup>0</sup>	4,7 · 10 <sup>2</sup>	7	—	635 <sup>0</sup>	2,4 · 10 <sup>7</sup>
3	30	440 <sup>0</sup>	9,0 · 10 <sup>2</sup>	7	10	640 <sup>0</sup>	3,0 · 10 <sup>7</sup>
4	—	500 <sup>0</sup>	2,8 · 10 <sup>3</sup>	7	25	645 <sup>0</sup>	3,6 · 10 <sup>7</sup>
4	30	540 <sup>0</sup>	5,6 · 10 <sup>3</sup>	8	—	680 <sup>0</sup>	5,4 · 10 <sup>7</sup>

Die reversible Leitfähigkeitszunahme tritt auch bei der Erhitzung der amorphen Metallmodifikationen auf; hinsichtlich ihrer Erklärung sei auf die Arbeit von Kramer verwiesen.

Aus den Werten der Tabelle 1 erkennt man deutlich, daß bei Kohle zu dieser reversiblen Leitfähigkeitszunahme zwischen 600 und 605<sup>0</sup> ein sehr plötzlich einsetzender Zuwachs dazukommt, der der einsetzenden Umwandlung zuzuschreiben ist.

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 Ergebnisse zusammengestellt, die nach dem zweiten Verfahren erhalten waren. Man erkennt, daß bis zu Temperaturen von etwa 500<sup>0</sup> keine bleibende Leitfähigkeitszunahme von merklichem Betrag erfolgt ist. Bei höheren Temperaturen wird sie aber deutlich, der eigentliche Sprung liegt aber zwischen 575 und 600<sup>0</sup>. Die unterhalb dieses Temperaturbereichs erhaltenen Verbesserungen dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß am Rande des Chamotteröhrchens in der Nähe der Heizwicklung lokal höhere Temperaturen bestanden haben können als sie durch die Temperaturmessungen angezeigt wurden.

Tabelle 2.

Heizdauer	Heiz- temperatur	Leitvermögen nach dem Versuch bei Zimmer- temperatur	Heizdauer	Heiz- temperatur	Leitvermögen nach dem Versuch bei Zimmer- temperatur
5 Stunden	300 <sup>0</sup>	1 · 10 <sup>-11</sup>	16 Stunden	600 <sup>0</sup>	6,7 · 10 <sup>-3</sup>
5 „	400 <sup>0</sup>	2,4 · 10 <sup>-11</sup>	16 „	700 <sup>0</sup>	7,1 · 10 <sup>-3</sup>
8 „	510 <sup>0</sup>	4,3 · 10 <sup>-11</sup>	16 „	750 <sup>0</sup>	7,4 · 10 <sup>-3</sup>
13 „	550 <sup>0</sup>	2,1 · 10 <sup>-10</sup>	20 „	780 <sup>0</sup>	7,6 · 10 <sup>-3</sup>
17 „	575 <sup>0</sup>	3,1 · 10 <sup>-8</sup>			

Da die amorphe Kohle bei Zimmertemperatur, bei der die Leitfähigkeit noch nicht merklich in Erscheinung tritt, sich wie ein recht guter Isolator

verhält, so kann man hier eine dem elektrischen Durchschlag entsprechende Erscheinung erwarten. Dies ist in der Tat der Fall. Der beim Anlegen einer elektrischen Spannung an zwei Elektroden mit amorpher Kohle als Dielektrikum einsetzende Strom ist bei niederen Spannungen sehr klein und ändert sich auch nur wenig bei kontinuierlicher Spannungssteigerung. Überschreitet man jedoch einen gewissen Spannungsbetrag, der auf 1 cm Elektrodenabstand umgerechnet etwa 65000 Volt beträgt, so setzt plötzlich ein sehr hoher Strom ein, der leitende Brücken zurückläßt. Der Wert für das Einsetzen des Durchbruchs war der gleiche, wenn die Versuche bei Atmosphärendruck oder im Hochvakuum vorgenommen wurden, woraus hervorgeht, daß der Vorgang sich innerhalb der Kohle abspielte und nicht durch Funken in Luft vorgetäuscht wurde. Dem Wesen nach handelt es sich offenbar um einen dem Funkendurchgang analogen Vorgang, wobei mit Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante der amorphen Kohle eine Feldstärke von etwa 17000 Volt/cm als kritische Feldstärke anzusetzen ist. Offenbar muß man, wie dies Kramer<sup>1)</sup> näher ausgeführt hat, eine amorphe Metallmodifikation als ein hochkomprimiertes Gas auffassen, bei dem die Ionisationsspannung der Moleküle infolge der gegenseitigen Beeinflussung stark herabgesetzt ist, wodurch die Durchschlagsfestigkeit abnimmt. Die sich im Gegensatz zum Funkenüberschlag in Luft in der amorphen Kohle bildenden dauernden Strombahnen sind wahrscheinlich eine Folge der sich an die Ionisation bei genügender Stromdichte anschließenden Kristallisation, wodurch die Ionisation irreversibel wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Ankara auf Veranlassung von Herrn Prof. Zahn gemacht. Ihm sowohl wie Herrn Dr. Kramer bin ich für zahlreiche Ratschläge zu Dank verbunden. Ein Teil der bei den Untersuchungen verwendeten Apparate ist Herrn Prof. Zahn von der Deutschen Forschungsgesellschaft zur Verfügung gestellt gewesen, was hier gleichfalls dankend erwähnt sei.

*Ankara (Türkei), Yüksek Ziraat Enstitüsü, Fizik Enstitüsü, Juni 1937.*

---

<sup>1)</sup> J. Kramer, ZS. f. Phys. **106**, 675, 1937.

## Über die Intensitäten der Stark-Effekt Komponenten des Wasserstoffs in hohen elektrischen Feldern.

Von **Torsten Gustafson** in Lund.

(Eingegangen am 24. Juni 1937.)

Die Intensitäten der Stark-Effekt Komponenten von  $H_\beta$  werden berechnet aus den Eigenfunktionen in erster Näherung, die sich mittels der Methode der Variation der Konstante aus den gestörten Gleichungen ergeben. Die symmetrischen violetten und roten Komponenten zeigen eine Intensitätsdissymmetrie, die bei einer Feldstärke von 500 kV/cm für die vier starken Linien zwischen 5,6 und 10,7% liegt. Bei einigen Linienpaaren ist die Intensität der violetten, bei anderen die der roten Linie am stärksten. Die Veränderungen sind bei den starken Linien numerisch am größten. Die schwachen Linien bleiben schwach. In zweiter Näherung werden zu Kontrollzwecken zwei Eigenfunktionen berechnet.

In seiner grundlegenden Untersuchung über den Stark-Effekt hat Schrödinger<sup>1)</sup> die Intensitäten der Stark-Effekt Komponenten des Wasserstoffs aus den ungestörten Eigenfunktionen berechnet. Es ist von Interesse festzustellen, bis zu welchen Feldstärken diese nullte Näherung gültig bleibt. Dies geschieht in der Weise, daß wir untersuchen, inwieweit eine Intensitätsberechnung in höherer Näherung merkbare Abweichungen von den Schrödingerschen Resultaten ergibt. Die nullte Näherung gibt unter anderem für die symmetrisch gelegenen violetten und roten Komponenten dieselbe Intensität. Nach unveröffentlichten Rechnungen von Zimmermann soll sich in erster Näherung „keine wesentliche Änderung bei allen praktisch erreichbaren Feldern, nämlich nur eine nicht beobachtbare Unsymmetrie des Intensitätsbildes auf der positiven und negativen Seite“<sup>2)</sup> ergeben. Experimentaluntersuchungen haben bekanntlich gezeigt, daß die Intensitäten der Wasserstofflinien von mehreren Faktoren abhängig sind, vor allem von den Anregungsbedingungen. Eine sowohl theoretische wie experimentelle Klärung der Intensitätsfragen erscheint wünschenswert. Neue experimentelle Untersuchungen über die Intensitätsverhältnisse der Linienkomponenten bei hohen Feldstärken von Ryde sind gegenwärtig in Gang und er hat mein Interesse auf diese Intensitätsfragen gerichtet. Eine erneute Berechnung der Gültigkeit der nullten Approximation gab ein von dem obigen abweichendes Resultat. Eine Berechnung in erster Näherung der Intensität des Linienpaares  $p_8$  des  $H_\beta$  ergab eine beträchtliche Intensitätsdissymmetrie, die bei einer Feldstärke von 500 kV/cm 8,7%

<sup>1)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. — <sup>2)</sup> Zitat aus: A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, 1929, S. 193.

betrug. Infolgedessen sind unten für alle Linien des  $H_\beta$  die Intensitäten in erster Näherung berechnet worden.

In der folgenden Arbeit werden wir erstens für sämtliche Anfangs- und Endniveaus der  $H_\beta$ -Linien die gestörten Eigenfunktionen in erster Näherung berechnen, indem wir auf die Gleichungen die Methode der Variation der Konstante anwenden. Zweitens werden wir, um die Genauigkeit der so gewonnenen Eigenfunktionen beurteilen zu können, für zwei ausgewählte Eigenfunktionen eine erste Näherung nach der Methode bestimmen, die Lanczos<sup>1)</sup> für Probleme des Wasserstoffatoms benutzt hat, und mit deren Hilfe eine zweite Näherung berechnen.

In parabolischen Koordinaten  $r_1$ ,  $r_2$  und  $\varphi$ , wo

$$x = \sqrt{r_1 r_2} \cos \varphi, \quad y = \sqrt{r_1 r_2} \sin \varphi, \quad z = \frac{r_1 - r_2}{2}$$

läßt sich die Schrödinger-Gleichung der Eigenfunktionen  $\psi$  separieren. Mit  $\psi = f_1(r_1) f_2(r_2) e^{im\varphi}$  erhalten wir für  $f_1(r_1)$  und  $f_2(r_2)$  Gleichungen, die sich zusammenfassend folgendermaßen schreiben lassen:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df}{dr} + \left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} + Dr \right) f = 0, \quad (1)$$

wo

$$f = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix}, \quad r = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix},$$

$$A = \frac{2\pi^2\mu}{h^2} E; \quad B = \frac{\pi^2\mu}{h^2} (e^2 \mp \beta); \quad C = -\frac{m^2}{4}; \quad D = \mp \frac{\pi^2\mu}{h^2} eF.$$

Wir führen die neuen parabolischen Koordinaten

$$x_1 = r_1 \sqrt{-A}, \quad x_2 = r_2 \sqrt{-A}$$

ein und erhalten

$$\frac{d^2 f_1}{dx_1^2} + \frac{1}{x_1} \frac{df_1}{dx_1} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n_1^* + \frac{m+1}{2}}{x_1} - \frac{m^2}{4x_1^2} - \lambda x_1 \right) f_1 = 0, \quad (2a)$$

$$\frac{d^2 f_2}{dx_2^2} + \frac{1}{x_2} \frac{df_2}{dx_2} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n_2^* + \frac{m+1}{2}}{x_2} - \frac{m^2}{4x_2^2} + \lambda x_2 \right) f_2 = 0. \quad (2b)$$

Hier sind:

$$\lambda = \frac{D}{(2\sqrt{-A})^3}; \quad n_1^* + \frac{m+1}{2} = \frac{B_1}{\sqrt{-A}}; \quad n_2^* + \frac{m+1}{2} = \frac{B_2}{\sqrt{-A}};$$

$$n_1^* + n_2^* + m + 1 = n^*.$$

$n^*$  ist die gestörte Hauptquantenzahl.

<sup>1)</sup> C. Lanczos, ZS. f. Phys. **62**, 518, 1930; **65**, 431, 1930.

Wir setzen:  $f_1 = x_1^{-1/2} U_1$ ,  $f_2 = x_2^{-1/2} U_2$ , und erhalten:

$$\frac{d^2 U_{1s}}{dx_1^2} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n_1^* + \frac{m+1}{2}}{x_1} - \frac{m^2-1}{x_1^2} - \lambda x_1 \right) U_{1s} = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{d^2 U_{2s}}{dx_2^2} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n_2^* + \frac{m+1}{2}}{x_2} - \frac{m^2-1}{x_2^2} + \lambda x_2 \right) U_{2s} = 0, \quad (3b)$$

oder

$$U_{1s}'' + W_{1s} U_{1s} = 0, \quad U_{2s}'' + W_{2s} U_{2s} = 0$$

Hier ist  $\lambda$  stets eine kleine Zahl und die gestörten parabolischen Quantenzahlen  $n_1^*$ ,  $n_2^*$  weichen nur wenig von den ungestörten parabolischen Quantenzahlen ab. Tabellen zur Bestimmung von  $n_1^*$ ,  $n_2^*$ ,  $\lambda$  sind für den Fall  $m=0$  von Lancelos und für beliebige  $m$  von Gurewitsch<sup>1)</sup> berechnet worden.

Die Gleichung (1) ist gewöhnlich so behandelt worden, daß der Term  $Dr$ , der also proportional  $eFz$  ist, als ein kleiner Störungsterm betrachtet wird. Indessen ist ja dieser Term für große  $z$  nicht begrenzt, und, wie Oseen<sup>2)</sup> zeigt, hat die Gleichung streng genommen keine Eigenlösung. Man erhält mathematisch einwandfreie Resultate, wenn  $eFz$  durch Ausdrücke vom Typus  $\frac{eFz}{(1+\sigma r)^2}$  ersetzt wird. Wird hier  $\sigma$  klein gewählt, stimmen die

beiden Ausdrücke in der Nähe des Kerns annähernd überein. Im folgenden benutzen wir prinzipiell Ausdrücke dieser Art, obwohl wir sie nicht explizite ausschreiben. In unseren Rechnungen sind diese Ausdrücke mit Eigenfunktionen multipliziert, die für wachsende  $z$  exponentiell gegen Null gehen. Wir erhalten daher in unserer Näherung von  $\sigma$  wenig abhängige Resultate. — Daß die Gleichung mit dem Term  $eFz$  keine Eigenlösung hat, ist ein Ausdruck dafür, daß ein Elektron in der Potentialmulde des Kerns sich nicht in einem stationären Zustand befindet, sondern im Laufe der Zeit zu dem Gebiet großer  $z$  übergeht. Da diese Übergangswahrscheinlichkeit bei den von uns betrachteten Feldstärken sehr klein ist, erhält man mit der obigen, mathematisch einwandfreien Methode Eigenfunktionen, die das Verhalten des Elektrons gut approximieren (siehe weiter S. 725).

Wir betrachten im folgenden  $n_1^*$ ,  $n_2^*$  und  $\lambda$  als bekannt und suchen approximative Lösungen  $U_{1s}$  und  $U_{2s}$  von Gleichung (3a) und (3b). Dabei benutzen wir die bekannten Eigenfunktionen  $U_{10}$  und  $U_{20}$  der ungestörten

<sup>1)</sup> G. Gurewitsch, Phys. ZS. d. Sowjetunion 9, 563, 1936, Heft 6. —

<sup>2)</sup> C. W. Oseen, Arkiv f. mat., astr. o. fysik 25 A, 2, 1935.

Gleichungen, die aus den Gleichungen (3) für  $\lambda = 0$ ,  $n_1^* = n_1$ ,  $n_2^* = n_2$  hervorgehen. Also:

$$U_{10}'' + W_{10} U_{10} = 0, \quad U_{20}'' + W_{20} U_{20} = 0. \quad (4a, b)$$

Sowohl  $\lambda$  wie die Differenzen  $n_1^* - n_1$  und  $n_2^* - n_2$  sind kleine Zahlen, z. B. sind für das Niveau  $(n_1 n_2 m) = (201)$  bei der Feldstärke 500 kV/cm:  $\lambda = 1,652 \cdot 10^{-3}$ ,  $n_1^* - n_1 = 0,08461$  und  $n_2^* - n_2 = -0,01009$ .

Wenn wir nun eine approximative Lösung der gestörten Gleichungen (3) kennen, können wir unter Benutzung der ungestörten Lösungen eine neue approximative Lösung der gestörten Gleichungen mit wesentlich erhöhter Genauigkeit bestimmen. Dies geschieht unter Anwendung der Methode der Variation der Konstante.

Wir setzen:  $U_{1s} = U_{10} + u_1$ , und berechnen die Differenz  $u_1$ . Die Gleichung für  $u_1$  ist:

$$\left. \begin{aligned} u_1'' + W_{1s} u_1 + U_{10}'' + W_{10} U_{10} + \left( \frac{n_1^* - n_1}{x_1} - \lambda x_1 \right) U_{10} &= 0 \\ \text{oder} \\ u_1'' + W_{1s} u_1 &= \left( \lambda x_1 - \frac{n_1^* - n_1}{x_1} \right) U_{10} = h_1(x). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Das linke Glied ist die unveränderte gestörte Gleichung und das rechte Glied ist bekannt. Wir bezeichnen jetzt (indem wir den Index weglassen) eine approximative Nulllösung der Gleichung mit  $\bar{U}_s(x)$  und suchen mit ihrer Hilfe eine Partikularlösung  $u(x)$ , und setzen:  $u(x) = \bar{U}_s(x) \varphi(x)$ . Daraus ergibt sich folgende Gleichung für  $\varphi(x)$ :

$$\varphi [\bar{U}_s'' + W_s \bar{U}_s] + \varphi' 2 \bar{U}_s' + \varphi'' \bar{U}_s = h(x).$$

Der Koeffizient von  $\varphi(x)$  wird gleich Null gesetzt. Ist  $\bar{U}_s(x) = U_s(x) + \varepsilon(x)$ , so hat der durch die vernachlässigten Glieder eingeführte Fehler in  $u(x)$  die Größenordnung  $\frac{\varepsilon(x)}{U_s(x)} u(x)$ . Die Genauigkeit der Differenz wird also ebenso groß wie früher die Genauigkeit der Funktion selbst.

Wir erhalten:

$$\varphi'' \bar{U}_s + \varphi' 2 \bar{U}_s' = h(x), \quad (6)$$

welche sich unmittelbar lösen läßt.

$$\varphi(x) = \int_{x_0}^x \frac{dx}{\bar{U}_s^2(x)} \int_{x_1}^x h(x) \bar{U}_s(x) dx + C_1 \int_{x_0}^x \frac{dx}{\bar{U}_s^2(x)} + C_2. \quad (7)$$

Die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  werden gleich Null gesetzt, da wir eine Lösung wünschen, die bei verschwindendem rechtem Glied gleich Null wird. In den

Nullstellen von  $\bar{U}_s(x)$  wird  $q(x)$  unendlich von erster Ordnung, so daß in diesen Punkten  $u(x) = \bar{U}_s(x) q(x)$  endlich bleibt. Im Nullpunkt muß  $u(x)$  wegen der Regularitätsbedingung in erster Ordnung verschwinden und  $q(x)$  also endlich sein. Durch diese Bedingung wird die Konstante  $x_1 = 0$  bestimmt. Weiter ist das Verhalten von  $u = \bar{U}_s q$  im Unendlichen zu untersuchen. Der Nenner  $\bar{U}_s^2(x)$  des Integranden verhält sich asymptotisch wie  $e^{-x} P_0(x)$ , wo  $P_0(x)$  ein Polynom ist. Der Zähler:

$$\begin{aligned} H(x) &= \int_0^x h(x) \bar{U}_s(x) dx = \lambda \int_0^x x U_0 \bar{U}_s dx - (n_1^* - n_1) \int_0^x \frac{U_0 \bar{U}_s}{x} dx \\ &= \lambda \int_0^\infty x U_0 \bar{U}_s dx - (n_1^* - n_1) \int_0^\infty \frac{U_0 \bar{U}_s}{x} dx + e^{-x} P_1(x). \end{aligned} \quad (8)$$

Damit die Lösung  $u(x)$  die richtigen asymptotischen Eigenschaften besitzt, muß  $H(\infty) = 0$  sein. Dies ist auch der Fall, da nämlich die Quantenbedingung in unserer Rechnung in dieser Form auftritt. Es ist natürlich möglich, unter Anwendung dieser Bedingung die Werte von  $n_1^*$  und  $\lambda$ , ausgehend von der bekannten nullten Näherung von  $\lambda$ , zu berechnen. Unser Zweck ist aber, die gestörten Eigenfunktionen in übersichtlicher Form zu erhalten, und wir ziehen es vor, die Werte von  $n_1^*$  und  $\lambda$  unter Anwendung von Gurewitschs Tabellen zu berechnen.

Die Konstante  $x_0$  kann willkürlich gewählt werden, was damit identisch ist, daß wir eine Nulllösung zufügen. Wir wählen  $x_0$  so, daß  $u(x)$  numerisch klein wird, was die Genauigkeit erhöht. Dies wird dadurch erreicht, daß  $x_0$  gleich dem Wert eines Maximums von  $U_0$  gesetzt wird, wodurch die normierten Werte von  $U_0(x)$  und  $U_s(x)$  nahe übereinstimmen.

Also wird der Ausdruck für  $u(x)$

$$u(x) = \bar{U}_s(x) \int_{x_0}^x \frac{dx}{\bar{U}_s^2(x)} \int_0^x \left( \lambda x - \frac{n_1^* - n_1}{x} \right) U_0(x) \bar{U}_s(x) dx. \quad (9)$$

Um  $U(x)$  bestimmen zu können, muß man einen Näherungswert von  $U_s(x)$  besitzen. Ein solcher steht immer zur Verfügung, da nämlich die ungestörte Eigenfunktion  $U_0(x)$  sich von  $U_s(x)$  noch bei einer Feldstärke von 500 kV/cm um höchstens 10% unterscheidet. Benutzen wir  $U_0(x)$  als  $\bar{U}_s(x)$ , so ergibt sich also die Differenz  $u(x)$  bei dieser Feldstärke mit einer Genauigkeit von etwa 10% und für kleinere Feldstärken mit entsprechend erhöhter Genauigkeit. Diese erste Approximation ergibt sich in

geschlossener und übersichtlicher Form, und wir werden sie unten zur Berechnung der Intensitäten sämtlicher  $H_\beta$ -Linien benutzen.

Wenn größere Genauigkeit erwünscht ist, läßt sich die erste Approximation als Ausgangspunkt einer zweiten Approximation benutzen. Auch können wir bei beliebigen Feldstärken eine erste Näherung durch die von Lanczos in Anlehnung an die Wentzel-Kramers-Brillouinsche Methode ausgebildete Approximationsmethode berechnen, und diese als  $\bar{U}_s(x)$  bei Bestimmung der zweiten Näherung benutzen. Diese Methode wollen wir für die Linien  $p_8$  bei der Feldstärke 500 kV/cm anwenden, um eine Kontrolle und Beurteilung unserer Rechnungen zu erhalten. Sie erfordert indessen numerische Integrationen und dürfte zu mühsam sein, um auf eine größere Anzahl von Linien angewendet werden zu können, zumal sie für jede Feldstärke eine neue Berechnung erfordert.

#### A. Berechnung der gestörten Eigenfunktionen der Anfangsniveaus von $H_\beta$ in erster Approximation.

##### 1. Die Eigenfunktionen des Niveaus (201).

a) Berechnung von  $u_1(x)$ . Die Gleichung der Eigenfunktion  $U_{1s}(x)$  ist:

$$U_{1s}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{3 + n_1^* - n_1}{x} - \lambda x \right) U_{1s} = 0. \quad (10)$$

Die ungestörte Lösung ist:

$$U_{10}(x) = e^{-\frac{x}{2}} \left( x - x^2 + \frac{x^3}{6} \right).$$

Wir bezeichnen ihre Nullstellen mit  $a$  und  $b$ . Mit  $U_{10}(x)$  als approximative Ausgangsfunktion  $\bar{U}_s(x)$  erhalten wir:

$$u_1(x) = U_{10}(x) \int_{x_0}^x \frac{dx}{U_{10}^2(x)} \int_0^x \left( \lambda x - \frac{\Delta n_1}{x} \right) U_{10}^2(x) dx \quad (11)$$

wo

$$\Delta n_1 = n_1^* - n_1.$$

Der Integrand läßt sich einfach durch Partialbruchzerlegung bestimmen, wenn wir die Quantenbedingung beachten. Wir setzen:  $\Delta n_1/\lambda = \gamma_1$  und erhalten für den Integrand mit der obigen Bedeutung von  $H_1(x)$ :

$$\begin{aligned} \frac{H_1(x)}{U_{10}^2(x)} &= \lambda \frac{\int_0^x e^{-x} (x^2 - \gamma_1) x (x-a)^2 (x-b)^2 dx}{e^{-x} x^2 (x-a)^2 (x-b)^2} \\ &= \lambda \left( \frac{A_1}{(x-a)^2} + \frac{A'_1}{x-a} + \frac{B_1}{(x-b)^2} + \frac{B'_1}{x-b} + \frac{C_1}{x^2} + \frac{C'_1}{x} + D_1 + E x \right). \end{aligned}$$

Wir erhalten zuerst:

$$A_1 = \frac{H_1(a)}{e^{-a} a^2 (a-b)^2}, \quad B_1 = \frac{H_1(b)}{e^{-b} b^2 (a-b)^2}, \quad C_1 = C'_1 = 0, \quad E = -1.$$

Weiter sind  $A'_1 = B'_1 = 0$ , weil in den Punkten  $a$  und  $b$   $H'_1(x)$  und  $u''_1(x)$  wegen der Grundgleichung Null sind.

Also wird:

$$D_1 = -\frac{A_1}{a^2} - \frac{B_1}{b^2} - \frac{\gamma_1}{2}.$$

Also ist:

$$\varphi_1(x) = \int_{x_0}^x \frac{H_1(x)}{U_{10}^2(x)} dx = -\lambda \left( \frac{A_1}{x-a} + \frac{B_1}{x-b} - D_1 x + \frac{x^2}{2} - k_1 \right).$$

Die gesuchte Eigenfunktion  $f_{1s} = x_1^{-1/2} U_{1s}$  ist:

$$f_{1s}(x) = f_{10}(x) \left[ 1 - \lambda \left( \frac{A_1}{x-a} + \frac{B_1}{x-b} - D_1 x + \frac{x^2}{2} - k_1 \right) \right], \quad (12)$$

wo  $x$  die Koordinate  $x_{1s}$  des gestörten Zustandes ist.

b) Berechnung von  $u_2(x)$ . Die Gleichung für  $U_{2s}$  ist:

$$U_{2s}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{1 - (n_2 - n_2^*)}{x} + \lambda x \right) U_{2s} = 0. \quad (13)$$

Die ungestörte Lösung ist:

$$U_{20} = e^{-\frac{x}{2}}.$$

Mit

$$U_{2s} = U_{20} + u_2 \quad \text{und} \quad u_2 = U_{20} \varphi_2$$

erhalten wir:

$$\varphi_2(x) = \int_{x_0}^x \frac{H_2(x)}{e^{-x} x^2} dx,$$

wo:

$$H_2(x) = -\lambda \int_0^x \left( x - \frac{\gamma_2}{x} \right) e^{-x} x^2 dx$$

mit

$$\gamma_2 = \frac{n_2 - n_2^*}{\lambda}.$$

Daraus ergibt sich:

$$H_2(\infty) = (n_2 - n_2^*) - 6\lambda.$$

Für z. B.  $F = 500$  kV/cm ist:

$$H_2(\infty) = 0,01009 - 0,0991 = 0,00018.$$

Also ist die Quantenbedingung annähernd erfüllt. Wir setzen annähernd:

$$n_2 - n_2^* = 6\lambda,$$

und erhalten:

$$\varphi_2(x) = \lambda \left( \frac{x^2}{2} + 3x - k_2 \right).$$

Die Integrationskonstante  $k_2$  wird so gewählt, daß  $\varphi_2(x)$  im Maximum von  $U_{20}(x)$ , nämlich  $x_m = 2$ , gleich Null wird. Also ist:

$$f_{2s}(x) = f_{20}(x) \left[ 1 + \lambda \left( \frac{x^2}{2} + 3x - 8 \right) \right]. \quad (14)$$

Die Funktionen  $f_{1s}$  und  $f_{2s}$  sind in den Koordinaten

$$x_{1s} = r_1 \sqrt{-2E_s} \quad \text{bzw.} \quad x_{2s} = r_2 \sqrt{-2E_s}$$

ausgedrückt. Wir führen für die folgenden Rechnungen die dem ungestörten Anfangszustand  $n = 4$  entsprechenden Koordinaten  $x_1, x_2$  ein.

$$x_{1s} = x_1 \sqrt{\frac{E_s}{E_4}}, \quad x_{2s} = x_2 \sqrt{\frac{E_s}{E_4}}.$$

Mit  $x_s = x(1 + \varepsilon)$  ergibt sich bei  $F = 500 \text{ kV/cm}$  für das Niveau (201):  $\varepsilon = -0,01821$ . Durch Reihenentwicklung ersetzen wir  $x_s$  durch  $x$ . Wir erhalten endgültig für  $f_{1s}$  und  $f_{2s}$ :

$$f_{1s}(x_1) = f_{10}(x_1) \left[ 1 - \lambda \left( \frac{A_1}{x_1 - a} + \frac{B_1}{x_1 - b} - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1 \right) - \varepsilon \frac{x_1}{2} \right] + \frac{\varepsilon}{2} e^{-\frac{x_1}{2}} \sqrt{x_1} \left( 1 - 3x_1 + \frac{5}{6} x_1^2 \right). \quad (15)$$

$$f_{2s}(x_2) = f_{20}(x_2) \left[ 1 + \lambda \left( \frac{x_2^2}{2} + 3x_2 - 8 \right) + \frac{\varepsilon}{2} (1 - x_2) \right]. \quad (16)$$

Die Koeffizienten haben folgende numerische Werte:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,0878 - \gamma_1 0,428, & B_1 &= 8,116 - \gamma_1 2,032, \\ D_1 &= 0,4171 - \gamma_1 0,1431, & k_1 &= 39,39 + \gamma_1 0,526. \end{aligned}$$

Dabei ist  $k_1$  so bestimmt, daß  $\varphi_1(8,2) = 0$ .

Wir berechnen weiter die gestörten Eigenfunktionen für die vier übrigen Anfangsniveaus von  $H_\beta$ . Die Bestimmung der Werte der Konstanten geschieht nach denselben Methoden wie oben. Wir benutzen die Bezeichnungen:

$$\gamma_1 = \frac{n_1^* - n_1}{\lambda}, \quad \gamma_2 = \frac{n_2 - n_2^*}{\lambda}.$$

## 2. Niveau (111).

$$f_{10} = e^{-\frac{x_1}{2}} \sqrt{x_1} \left(1 - \frac{x_1}{2}\right),$$

$$f_{1s} = f_{10} \left[1 - \lambda \left(\frac{A_1}{x_1 - 2} - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1\right)\right],$$

$$A_1 = 0,669 - \gamma_1 1,195, \quad D_1 = -0,1672 - \gamma_1 0,2013,$$

$$x_m = 3 + \sqrt{5}, \quad k_1 = 14,81 + \gamma_1 0,6861,$$

$$f_{20}(x_2) = e^{-\frac{x_2}{2}} \sqrt{x_2} \left(1 - \frac{x_2}{2}\right),$$

$$f_{2s}(x_2) = f_{20} \left[1 + \lambda \left(\frac{A_2}{x_2 - 2} - D_2 x_2 + \frac{x_2^2}{2} - k_2\right)\right],$$

$$A_2(\gamma_2), D_2(\gamma_2), k_2(\gamma_2) = A_1(\gamma_2), D_1(\gamma_2), k_1(\gamma_2).$$

## 3. Niveau (102).

$$f_{10} = e^{-\frac{x_1}{1}} \left(x_1 - \frac{x_1^2}{3}\right),$$

$$f_{1s} = f_{10} \left[1 - \lambda \left(\frac{A_1}{x_1 - 3} - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1\right) - \frac{\varepsilon}{2} x_1\right] + \varepsilon e^{-\frac{x_1}{2}} \left(x_1 - \frac{2}{3} x_1^2\right),$$

$$A_1 = 2,684 - \gamma_1 1,574, \quad D_1 = -0,2982 - \gamma_1 0,1584,$$

$$x_m = 4 + \sqrt{7}, \quad k_1 = 24,80 + \gamma_1 0,621,$$

$$f_{20} = e^{-\frac{x_2}{2}} x_2,$$

$$f_{2s} = f_{20} \left[1 + \lambda \left(-D_2 x_2 + \frac{x_2^2}{2} - k_2\right) + \varepsilon \left(1 - \frac{x_2}{2}\right)\right],$$

$$D_2 = -\frac{\gamma_2}{3}, \quad x_m = 3, \quad k_2 = \gamma_2 + 4,5.$$

## 4. Niveau (210).

$$f_{10} = e^{-\frac{x_1}{2}} \left(1 - 2x_1 + \frac{x_1^2}{2}\right),$$

$$f_{1s} = f_{10} \left[1 - \lambda \left(\frac{A_1}{x_1 - a} + \frac{B_1}{x_1 - b} - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1\right) - \frac{\varepsilon}{2} x_1\right] + \varepsilon e^{-\frac{x_1}{2}} (x_1^2 - 2x_1),$$

$$A_1 = 0,0061 - \gamma_1 0,240, \quad B = 3,390 - \gamma_1 1,743,$$

$$D_1 = -0,3087 - \gamma_1 0,149,$$

$$x_m \approx 7,$$

$$k_1 = 27,61 + \gamma_1 0,520,$$

$$f_{20} = e^{-\frac{x_2}{2}} (1 - x_2),$$

$$f_{2s} = f_{20} \left[ 1 + \lambda \left( \frac{A_2}{x_2 - 1} - D_2 x_2 + \frac{x_2^2}{2} - k_2 \right) - \frac{\varepsilon}{2} x_2 + \varepsilon \frac{x_2}{x_2 - 1} \right],$$

$$A_2 = 0,0559 - \gamma_2 0,7183, \quad D_2 = -0,0559 - \gamma_2 0,2817,$$

$$x_m = 2 + \sqrt{3},$$

$$k_2 = 7,193 + \gamma_2 0,788.$$

### 5. Niveau (300).

$$f_{10} = e^{-\frac{x_1}{2}} \left( 1 - 3x_1 + \frac{3}{2} x_1^2 - \frac{x_1^3}{6} \right),$$

$$f_{1s} = f_{10} \left[ 1 - \lambda \left( \frac{A_1}{x_1 - a} + \frac{B_1}{x_1 - b} + \frac{C_1}{x_1 - c} - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1 \right) - \frac{\varepsilon}{2} x_1 \right] \\ + \varepsilon e^{-\frac{x_1}{2}} \left( -3x_1 + 3x_1^2 - \frac{x_1^3}{2} \right),$$

$$A_1 = 0,0016 - \gamma_1 0,120, \quad B_1 = 0,633 - \gamma_1 0,714,$$

$$C_1 = 19,78 - \gamma_1 2,540, \quad D_1 = 0,6293 - \gamma_1 0,1031,$$

$$x_m \approx 10,7,$$

$$k_1 = 68,54 + \gamma_1 0,4305.$$

Bei der Bestimmung der Konstanten dieses Zustandes ist es am einfachsten, nicht die expliziten Formeln zu benutzen, sondern die Integration numerisch auszuführen.

$$f_{20} = e^{-\frac{x_2}{2}},$$

$$f_{2s} = f_{20} \left[ 1 + \lambda \left( \gamma_2 x_2 + \frac{x_2^2}{2} - k_2 \right) - \frac{\varepsilon}{2} x_2 \right].$$

### B. Berechnung der gestörten Eigenfunktionen der Endniveaus von $H_\beta$ ,

#### 1. Niveau (001). Wir benutzen die Koordinaten:

$$y_1 = r_1 \sqrt{-2E_2} = 2x_1, \quad y_2 = r_2 \sqrt{-2E_2} = 2x_2.$$

Die Gleichungen sind:

$$U_{1s}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{\bar{n}_1^* + 1}{y_1} - \lambda_2 y_1 \right) U_{1s} = 0, \quad (17)$$

$$U_{2s}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{\bar{n}_2^* + 1}{y_2} + \lambda_2 y_2 \right) U_{2s} = 0, \quad (18)$$

Wir erhalten wie früher [siehe Niveau (201)]

$$f_{1s} = f_{10} \left[ 1 - \lambda_2 \left( \frac{y_1^2}{2} + 3y_1 - 8 \right) \right],$$

$$f_{2s} = f_{20} \left[ 1 + \lambda_2 \left( \frac{y_2^2}{2} + 3y_2 - 8 \right) \right].$$

Die  $\lambda$ -Werte der Endzustände sind mit  $\lambda_2$  bezeichnet. Wir führen die Koordinaten  $x_1, x_2$  ein und erhalten:

$$U_{10} = e^{-x_1} 2x_1, \quad f_{10} = (2x_1)^{-1/2} U_{10},$$

$$f_{1s} = f_{10} [1 - \lambda_2 (2x_1^2 + 6x_1 - 8)], \quad (19)$$

$$U_{20} = e^{-x_2} 2x_2, \quad f_{20} = (2x_2)^{-1/2} U_{20},$$

$$f_{2s} = f_{20} [1 + \lambda_2 (2x_2^2 + 6x_2 - 8)]. \quad (20)$$

2. Niveau (100). Hier sind:

$$y_{1s} = r_1 \sqrt{-2E_{2s}} = y_1 (1 + \delta) = 2x_1 (1 + \delta),$$

$$y_{2s} = y_2 (1 + \delta),$$

$$f_{10} = e^{-x_1} (1 - 2x_1),$$

$$f_{1s} = f_{10} \left[ 1 - \lambda_2 \left( \frac{L_1}{2x_1 - 1} - 2M_1 x_1 + 2x_1^2 - m_1 \right) - \delta \left( x_1 - \frac{2x_1}{2x_1 - 1} \right) \right],$$

$$L_1 = 0,0559 - \bar{\gamma}_1 0,718, \quad M_1 = -0,0559 - \bar{\gamma}_1 0,282,$$

$$x_m = 1 + \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad m_1 = 7,193 + \bar{\gamma}_1 0,792,$$

$$\text{wo: } \bar{\gamma}_1 = \frac{\bar{n}_1^* - \bar{n}_1}{\lambda_2},$$

$$f_{20} = e^{-x_2},$$

$$f_{2s} = e^{-x_2} [1 + \lambda_2 (2\bar{\gamma}_2 x_2 + 2x_2^2 - m_2) - \delta x_2],$$

$$x_m = 0,5, \quad m_2 = \bar{\gamma}_2 + 0,5,$$

$$\text{wo: } \bar{\gamma}_2 = \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_2^*}{\lambda_2}.$$

3. Niveau (010).

$$f_{10} = e^{-x_1},$$

$$f_{1s} = f_{10} [1 - \lambda_2 (2\bar{\gamma}_1 x_1 + 2x_1^2 - m_1) - \delta_1 x_1],$$

$$x_m = 0,5, \quad m_1 = \bar{\gamma}_1 + 0,5,$$

$$f_{20} = e^{-x_2} (1 - 2x_2),$$

$$f_{2s} = f_{20} \left[ 1 + \lambda_2 \left( \frac{L_2}{2x_2 - 1} - 2M_2 x_2 + 2x_2^2 - m_2 \right) - \delta_1 \left( x_2 - \frac{2x_2}{2x_2 - 1} \right) \right],$$

$$L_2 = 0,0559 - \bar{\gamma}_2 0,718, \quad M_2 = -0,0559 - \bar{\gamma}_2 0,282,$$

$$m_2 = 7,193 + \bar{\gamma}_2 0,792.$$

*Berechnung der Intensitäten der  $H_\beta$ -Linien.*

Wir wollen jetzt dazu übergehen, die oben berechneten, gestörten Eigenfunktionen zu einer Berechnung der Dipolmomente  $q$  und damit der Intensitäten in erster Näherung zu benutzen.

In den parabolischen Koordinaten  $x_1, x_2, \varphi$  sind die Dipolmomente  $q_p$  der parallel-polarisierten Linien durch folgende Formel gegeben, wo  $\kappa$  eine Konstante ist:

$$q_p = \kappa \frac{\iiint (x_1^2 - x_2^2) \psi_i \psi_k^* dx_1 dx_2 d\varphi}{\left[ \iiint (x_1 + x_2) \psi_i \psi_i^* dx_1 dx_2 d\varphi \cdot \iiint (x_1 + x_2) \psi_k \psi_k^* dx_1 dx_2 d\varphi \right]^{1/2}}.$$

Wir führen die Integration in  $\varphi$  aus und bezeichnen:

$$N_l = \iint_0^\infty (x_1 + x_2) \psi_l \psi_l^* dx_1 dx_2.$$

Also ergibt sich für die existierenden Linien:

$$q_p = \kappa \frac{\iint_0^\infty (x_1^2 - x_2^2) |\psi_i \psi_k| dx_1 dx_2}{N_i^{1/2} N_k^{1/2}}.$$

Wenn wir für die Konstante  $\kappa$  den Wert  $\kappa = 3^8/2^7$  einsetzen, erhalten wir für die ungestörten Linien die Schrödingerschen Intensitäten (l. c. S. 468).

Entsprechend der Formel für  $q_p$  ergibt sich für die existierenden senkrecht-polarisierten Linien:

$$q_s = \kappa \frac{\iint_0^\infty \sqrt{x_1 x_2} (x_1 + x_2) |\psi_i \psi_k| dx_1 dx_2}{N_i^{1/2} N_k^{1/2}}.$$

Wir berechnen zuerst die Normierungsintegrale im Nenner in erster Näherung, indem wir Terme proportional  $\lambda^2$  weglassen.

*Berechnung von  $N_{201}$ .*

$$|\psi_{201}| = f_{1s}(x_1) f_{2s}(x_2),$$

wo  $f_{1s}$  und  $f_{2s}$  die Werte (15) und (16) haben.

$$\begin{aligned} N_{201} = & \iint_0^\infty (x_1 + x_2) e^{-x_1 - x_2} x_1 x_2 \left(1 - x_1 + \frac{x_1^2}{6}\right)^2 \left[1 - 2\lambda \left(\frac{A_1}{x_1 - a} + \frac{B_1}{x_1 - b}\right) \right. \\ & \left. - D_1 x_1 + \frac{x_1^2}{2} - k_1 - \frac{x_2^2}{2} - 3x_2 + 8\right] - \varepsilon (x_1 + x_2 - 1) dx_1 dx_2 \\ & + \varepsilon \iint_0^\infty (x_1 + x_2) e^{-x_1 - x_2} x_1 x_2 \left(1 - x_1 + \frac{x_1^2}{6}\right) \left(1 - 3x_1 + \frac{5}{6} x_1^2\right) dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

Alle diese Integrale sind von dem einfachen Typus:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n!$$

Wir finden, indem wir die obigen Werte der Konstanten einsetzen:

$$N_{201} = \frac{8}{3} - \lambda 20,39 - \Delta n_1 1,852 - 8 \varepsilon.$$

Hier und in den folgenden Formeln benutzen wir folgende Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} n_1^* - n_1 &= \Delta n_1, & n_2 - n_2^* &= \Delta n_2, \\ \bar{n}_1^* - \bar{n}_1 &= \Delta \bar{n}_1, & \bar{n}_2 - \bar{n}_2^* &= \Delta \bar{n}_2. \end{aligned}$$

Die so definierten Differenzen sind alle positiv für Zustände, wo  $n_1 > n_2$ .

In derselben Weise werden die anderen Integrale der Nenner berechnet.

$$N_{111} = 2,$$

$$N_{102} = \frac{32}{3} + \lambda 1,38 - \Delta n_1 4,098 + \Delta n_2 2,67 - \varepsilon 32,$$

$$N_{210} = 8 - \lambda 5,52 - \Delta n_1 3,508 + \Delta n_2 2,294 - \varepsilon 24,$$

$$N_{300} = 8 + \lambda 9,92 - \Delta n_1 3,066 + \Delta n_2 2 - \varepsilon 24,$$

$$N_{001} = \frac{1}{2},$$

$$N_{100} = \frac{1}{2} - \lambda_2 3,558 - \Delta \bar{n}_1 0,226 + \Delta \bar{n}_2 0,25 - \delta 1,5,$$

$$N_{010} = \frac{1}{2} + \lambda_2 3,558 + \Delta \bar{n}_2 0,226 - \Delta \bar{n}_1 0,25 - \delta_1 1,5.$$

#### Berechnung der Zähler der Dipolmomente.

I. *p*-Komponenten. Wir berechnen zuerst den Zähler des Überganges (201) (001).

$$T_{(201)(001)} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (x_1^2 - x_2^2) [f_{1s}(x_1) f_{2s}(x_2)] [f_{1s}(x_1) f_{2s}(x_2)] dx_1 dx_2,$$

wo die Funktionen  $f_i$  durch (15, 16) und (19, 20) angegeben sind. Wir

finden, daß alle auftretenden Integrale vom Typus:  $\int_0^{\infty} e^{-\frac{3x}{2}} x^n dx$  sind.

Sie lassen sich also alle explizite ausführen. Wegen des großen Risikos von Rechenfehlern muß jedoch die Rechnung sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wir erhalten:

$$T_{(201)(001)} = -16 [1 + \lambda 48,38 - \Delta n_1 1,391 - \varepsilon \frac{8}{3} + \lambda_2 28].$$

Dieser Übergang entspricht der Verschiebung 8.

Wir berechnen auch die übrigen Zähler dieser Gruppe. Den Verschiebungen 0, 2, 6, 10, 14 entsprechen die Übergänge: (111) (001), (210) (100), (210) (010), (300) (100), (300) (010). Wir erhalten:

$$T_{(111)(001)} = \lambda 210,8 - \Delta n_1 30,12 + \lambda_2 21,23,$$

$$T_{(210)(100)} = 6 [1 + \lambda 100,5 - \Delta n_1 7,159 - \Delta n_2 2,095 - \varepsilon \frac{26}{3} + \lambda_2 264,2 + \Delta \bar{n}_1 6,708 + \Delta \bar{n}_2 12,67 + \delta \frac{14}{3}],$$

$$T_{(210)(010)} = -18 [1 + \lambda 32,51 - \Delta n_1 1,825 - \Delta n_2 0,224 - \varepsilon \frac{10}{3} + \lambda_2 34,12 + \Delta \bar{n}_1 4,222 + \Delta \bar{n}_2 1,053 - \delta \frac{2}{3}],$$

$$T_{(300)(100)} = -38 [1 + \lambda 80,33 - \Delta n_1 1,044 - \Delta n_2 0,132 - \varepsilon 1,088 - \lambda_2 7,347 - \Delta \bar{n}_1 0,923 + \Delta \bar{n}_2 0,737 - \delta 2,649].$$

$$T_{(300)(010)} = 2 [1 + \lambda 75,74 - \Delta n_1 2,453 + \Delta n_2 1,833 - \varepsilon 8,667 + \lambda_2 42,15 + \Delta \bar{n}_1 14 + \Delta \bar{n}_2 1,596 + \delta 4,667].$$

II. Senkrecht-polarisierte Linien. Den Verschiebungen 2, 4, 4, 6, 10, 12 entsprechen folgende Übergänge: (111) (010), (102) (001), (210) (001), (201) (100), (201) (010), (300) (001).

$$T_{(111)(010)} = 6 [1 + \lambda 17,57 - \Delta n_1 2,510 + \lambda_2 52,51 + \Delta \bar{n}_1 2 + \Delta \bar{n}_2 1,931 - \delta \frac{10}{3}],$$

$$T_{(102)(001)} = 32 [1 + \lambda 32,38 - \Delta n_1 1,714 - \Delta n_2 0,1667 - \varepsilon \frac{8}{3} + \lambda_2 48],$$

$$T_{(210)(001)} = 12 [1 + \lambda 33,74 - \Delta n_1 1,304 - \Delta n_2 0,879 - \varepsilon \frac{2}{3} + \lambda_2 50,67],$$

$$T_{(201)(100)} = 14 [1 + \lambda 47,7 - \Delta n_1 1,259 - \varepsilon 1,810 + \lambda_2 20,6 - \Delta \bar{n}_1 0,167 + \Delta \bar{n}_2 2,19 - \delta 2,19],$$

$$T_{(201)(010)} = -2 [1 + \lambda 42,3 - \Delta n_1 4,363 + \varepsilon 6,58 + \lambda_2 8,084 + \Delta \bar{n}_1 15,33 + \Delta \bar{n}_2 1,180 + \delta 4,67],$$

$$T_{(300)(001)} = -4 [1 + \lambda 76,75 - \Delta n_1 2,693 + \Delta n_2 38 - \varepsilon \frac{20}{3} + \lambda_2 341].$$

Die Intensitäten der roten Linien. Die obigen Übergänge entsprechen den violetten Linien. Vertauschen wir  $n_1$  und  $n_2$ , sowie  $\bar{n}_1$  und  $\bar{n}_2$ , so erhalten wir die symmetrischen roten Linien. Wir betrachten z. B. die rote Linie (021) (010), die der violetten Linie (201) (100) entspricht.

Wir bezeichnen:

$$\begin{aligned} (n_1^* - n_1)_{201} &= \Delta n_{1v}, & (n_2 - n_2^*)_{201} &= \Delta n_{2v}, \\ (n_1 - n_1^*)_{021} &= \Delta n_{1r}, & (n_2^* - n_2)_{021} &= \Delta n_{2r}. \end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen  $U_{1v}$  bzw.  $U_{2v}$  des Zustandes (201) erfüllen die Gleichungen (10) bzw. (13). Die Gleichungen der Eigenfunktionen  $U_{1r}$ ,  $U_{2r}$  sind:

$$U_{1r}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{1 + \Delta n_{1r}}{x_1} - \lambda x_1 \right) U_{1r} = 0,$$

$$U_{2r}'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{3 - \Delta n_{2r}}{x_2} + \lambda x_2 \right) U_{2r} = 0.$$

Also sind:

$$U_{1r} = U_{2v}(x_1, -\lambda, -\Delta n_{1r}),$$

$$U_{2r} = U_{1v}(x_2, -\lambda, -\Delta n_{2r}).$$

Das Analoge gilt für die übrigen Ausdrücke. Man findet durch Vertauschung der Integrationsvariablen, daß die Intensitäten der roten Linien aus denjenigen der violetten dadurch hervorgehen, daß man  $(\lambda, \Delta n_{1v}, \Delta n_{2v}, |\varepsilon_v|, \Delta \bar{n}_{1v}, \Delta \bar{n}_{2v}, |\delta_v|)$  durch  $(-\lambda, -\Delta n_{2r}, -\Delta n_{1r}, -|\varepsilon_r|, -\Delta \bar{n}_{2r}, -\Delta \bar{n}_{1r}, -|\delta_r|)$  ersetzt. Dies bedeutet im wesentlichen, daß man das Zeichen der Störungsglieder vertauscht.

Die in den Formeln vorkommenden Koeffizienten werden nach Gurewitsch (l. c.) für die zwei Feldstärken  $F = 250$  und  $500$  kV/cm berechnet. Wir erhalten:

Niveau	$F = 250$ k V/cm				$F = 500$ k V/cm			
	$\lambda$ 1000	$(n_1^* - n_1) 100$	$(n_2 - n_2^*) 100$	$\varepsilon$ 100	$\lambda$ 1000	$(n_1^* - n_1) 100$	$(n_2 - n_2^*) 100$	$\varepsilon$ 100
201	0,8037	4,223	0,487	- 0,923	1,652	8,461	1,009	- 1,821
021	0,7598	0,455	4,216	0,948	1,476	0,878	8,413	1,990
111	0,7812	1,848	1,914	0	1,560	3,648	3,895	0
102	0,7923	2,907	1,074	- 0,453	1,605	5,765	2,232	- 0,877
012	0,7704	1,032	2,958	0,482	1,518	2,000	5,966	0,993
210	0,7923	2,905	1,077	- 0,451	1,605	5,763	2,229	- 0,868
120	0,7703	1,025	2,953	0,485	1,517	1,994	5,953	1,001
300	0,8153	5,813	0,120	- 1,399	1,701	11,755	0,259	- 2,780
030	0,7495	0,108	5,687	1,410	1,438	0,213	11,249	2,832
	$\lambda_2$ 1000	$(\bar{n}_1^* - \bar{n}_1) 100$	$(\bar{n}_2 - \bar{n}_2^*) 100$	$\delta$ 100	$\lambda_2$ 1000	$(\bar{n}_1^* - \bar{n}_1) 100$	$(\bar{n}_2 - \bar{n}_2^*) 100$	$\delta$ 100
001	0,0977	0,059	0,059	0	0,1954	0,117	0,117	0
100	0,0979	0,139	0,020	- 0,058	0,1961	0,257	0,037	- 0,116
010	0,0975	0,020	0,137	0,058	0,1947	0,035	0,249	0,117

Wir berechnen nun die Dipolmomente der violetten und roten Linien von  $H_\beta$  für die zwei Feldstärken 250 und 500 kV/cm.

Polarisation	Kombination	$\Delta$	Quadratsumme der Dipolmomente		
			$F = 0$	$F = 250 \text{ k V/cm}$	$F = 500 \text{ k V/cm}$
$p$	(111) (001)	0	0	0,2	0,7
	(210) (100)	2	9	7,7	6,4
	(120) (010)	— 2		10,5	12,3
	(210) (010)	6		79,3	77,5
	(120) (100)	— 6	81	82,9	85,0
	(201) (001)	8		392,8	403,3
	(021) (001)	— 8	384	376,8	371,0
	(300) (100)	10		367,4	377,1
	(030) (010)	— 10	361	357,5	357,1
	(300) (010)	14		1,1	1,2
	(030) (100)	— 14	1	0,9	0,8
$s$	(111) (010)	2		68,3	64,7
	(111) (100)	— 2	72	75,8	79,6
	(102) (001)	4		375,0	366,8
	(012) (001)	— 4	384	393,9	404,8
	(210) (001)	4		70,0	68,0
	(120) (001)	— 4	72	74,2	76,7
	(201) (100)	6		299,3	306,0
	(021) (010)	— 6	294	290,0	287,3
	(201) (010)	10		3,8	2,2
	(021) (100)	— 10	6	8,7	11,9
	(300) (001)	12		9,1	10,4
	(030) (001)	— 12	8	7,0	6,1

Wir finden, daß während in nullter Näherung die symmetrisch gelegenen violetten und roten Linien gleich stark sind, hier eine beträchtliche Intensitätsdissymmetrie auftritt. Für die beiden starken Linien  $p_8$  und  $p_{10}$  ist das Intensitätsverhältnis zwischen der violetten und der roten Linie bei der höheren Feldstärke 1,087 bzw. 1,056.

Für die starken Linien  $s_4$  und  $s_6$  sind die Intensitätsverhältnisse bei derselben Feldstärke 0,903 bzw. 1,065. Es gibt also Linienpaare, wo die violette und andere, wo die rote Linie überwiegt. Bei den mittelstarken Linien  $p_6$  und  $s_2$  überwiegt die rote Linie. Für die Intensität der schwachen oder gar bei fehlendem Feld verschwindenden Linien könnte man geneigt sein, anzunehmen, daß diese mit der Feldstärke stark veränderlich seien. Der Gedankengang ist folgender (Schrödinger, l. c., S. 474—475): „Der Grund für die geringe Linienintensität ist ein hoher Grad von Symmetrie der Elektrizitätsbewegung — — —. Daher ist zu erwarten, daß das Verschwinden einer Linienkomponente gegenüber Störungen irgendwelcher Art ein verhältnismäßig labiler Zustand ist, da durch die Störung wahrscheinlich die Symmetrie aufgehoben werden wird. Und so ist zu erwarten, daß schwache oder verschwindende Komponenten mit wachsender Feldstärke

rasch an Intensität gewinnen. — — —. Sicheren Aufschluß — — — — — könnte natürlich nur die Fortführung der Rechnung in die nächste Näherung geben.“

Die hier durchgeführte Rechnung, die fünf schwache Linien umfaßt, zeigt aber, daß die Veränderungen dieser Linien absolut genommen schwach sind. Bei  $F = 500$  kV/cm sind die Abweichungen der veränderlichsten Komponente bzw. 0,7, 3,3, 0,2, 5,9 und 2,4. Die entsprechenden Zahlen für die vier starken Linien sind bzw. 19,3, 16,1, 20,8 und 12,0. Aus den Rechnungen folgt also, daß die Veränderungen bei den starken Linien am größten sind und daß die schwachen Linien schwach bleiben.

Für sehr große Feldstärken tritt die von Lanczos theoretisch untersuchte Ionisierung ein, die ein Aussterben der Linien bewirkt. Dieser Effekt macht sich sehr plötzlich geltend und kann bei Feldstärken, die mehr als 10% unterhalb der kritischen liegen, vernachlässigt werden. Bei  $H_\beta$  liegt die höchste untersuchte Feldstärke, 500 kV/cm, weit unterhalb dieser kritischen Feldstärke. Für das hier untersuchte Gebiet ist also dieser Effekt ohne Bedeutung.

Es wäre sehr wertvoll gewesen, eine Kontrolle der Schlußresultate unserer Rechnungen zu haben. Leider ist aber der Summensatz, daß die Gesamtintensitäten der Linien  $p$  und  $s$  einander gleich sein sollen, in unserem Fall von geringem Nutzen. Denn in erster Näherung ist die Summe jedes Linienpaares konstant. Die Abweichungen von der Linearität, die daher kommen, daß die  $\lambda$  und  $n^*$  genauer berechnet sind, sind ja nicht gesichert, da andere Effekte zweiter Ordnung vernachlässigt sind. Indessen ist bei  $F = 250$  kV/cm,  $\Sigma_p = 1677,1$  und  $\Sigma_s = 1675,1$  und bei  $F = 500$  kV/cm  $\Sigma_p = 1692,5$  und  $\Sigma_s = 1684,5$ , während bei  $F = 0$  die Summe = 1672 ist.

*Berechnung von zwei Eigenfunktionen in zweiter Approximation.* Um die Genauigkeit der oben berechneten Eigenfunktionen beurteilen zu können, wollen wir die veränderlichste Funktion  $U_{1v}$  des Zustandes (201) und die entsprechende Funktion  $U_{2r}$  des Zustandes (021) für die Feldstärke 500 kV/cm in zweiter Approximation berechnen. Wir benutzen, um eine erste Approximation zu erhalten, die Methode von Lanczos, die zu der gestörten Gleichung direkt eine Lösung gibt, und erhalten so eine unabhängige Kontrolle unserer früheren ersten Approximation. In dem Ausdruck für  $q(x)$  benutzen wir dann als  $\bar{U}_s(x)$  nicht mehr  $U_0(x)$ , sondern die so gewonnene erste Approximation. Durch numerische Integration von  $q(x)$  und Einsetzen in den Ausdruck für  $u(x)$  erhält man die zweite Approximation.

Lanczos behandelt approximativ die Gleichung

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + W(x) U = 0, \quad (21)$$

wo in unserem Fall:

$$W(x) = -\frac{1}{4} + \frac{3 + n_1^* - n_1}{x} - \lambda x.$$

Für  $0 < x < x_1$  ist  $W(x) > 0$  und für  $x > x_1$  ist  $W(x) < 0$ . Das Verhalten von  $U$  in  $x_1$  ist von besonderem Interesse. Wir schreiben dort annähernd:

$$W(x) = k(x_1 - x) = k_1 \xi,$$

und die Gleichung wird in der Nähe von  $x_1$ :

$$\frac{d^2 U_1}{d\xi^2} + \xi U_1 = 0, \quad (22)$$

welche exakt gelöst werden kann, nämlich durch Zylinderfunktionen der Ordnung  $\frac{1}{3}$ . Man sieht, daß für  $\xi > 0$ , also  $0 < x < x_1$ , wo sich das Elektron auch nach klassischer Auffassung aufhalten könnte, die Lösung periodisch, und für  $\xi < 0$  exponentiell ist. Die überall endliche Lösung von (22) wird mit  $w(\xi)$  bezeichnet.

Nun ist Lanczos' Methode<sup>1)</sup> die, durch eine approximative Transformation die Gleichung (21) in die exakt lösbare Gleichung (22) zu überführen. Durch die Transformation:  $U = \sqrt{f(x)} U_1$  verwandelt sich (21) in (22), wenn  $dx/d\xi = f(x)$  gesetzt wird. Dabei wird:

$$\xi = f^2 \left( W + \frac{Vf''}{Vf} \right),$$

woraus  $f$  approximativ gelöst werden muß. In erster Annäherung gibt diese Gleichung:

$$f = \sqrt{\frac{\xi}{W}}.$$

Man erhält:

$$\frac{2}{3} \xi^{3/2} = \int_x^{x_1} \sqrt{W(x)} dx.$$

Die gesuchte Funktion ist:

$$U(x) = k \sqrt[4]{\frac{\xi}{W(x)}} w(\xi).$$

Asymptotisch, für große  $\xi$ , fällt diese Lösung mit dem Wentzel-Kramers-Brillouinschen Ansatz zusammen, sie liefert aber auch in der Nullstelle  $x_1$  von  $W(x)$  eine gültige Lösung.

<sup>1)</sup> C. Lanczos, ZS. f. Phys. 65, 441.

Bei Lanczos' Methode entsteht ein gewisser Fehler in  $U(x)$ . Um die Genauigkeit der Differenz zu erhöhen, berechnen wir mit dieser Methode sowohl die gestörte Funktion  $U_{sL}(x)$  wie die ungestörte  $U_{0L}(x)$ . Daraus ergibt sich die Differenz  $\Delta U$ , die zusammen mit der exakten Eigenfunktion  $U_0(x)$  die erste Approximation  $U_0 + \Delta U$  liefert.

Bei den drei Gleichungen sind:

$$W_0(x) = -\frac{1}{4} + \frac{3}{x}, \quad x_{10} = 12,$$

$$W_v(x) = -\frac{1}{4} + \frac{3,0846}{x} - 1,652 \cdot 10^{-3} x, \quad x_{1v} = 11,470 = 0,9558 x_{10},$$

$$W_r(x) = -\frac{1}{4} + \frac{2,9159}{x} + 1,476 \cdot 10^{-3} x, \quad x_1 = 12,602 = 1,0502 x_{10}.$$

Bei  $U_0$  ist:

$$\frac{2}{3} \xi^{3/2} = 3\pi - 6 \left( \arcsin \sqrt{\frac{x}{x_{10}}} + \sqrt{\frac{x}{x_{10}}} \sqrt{1 - \frac{x}{x_{10}}} \right).$$

Bei  $U_v$  und  $U_r$  ergeben sich verwickeltere Ausdrücke, die nicht angeführt werden. Wir führen die oben angegebenen Operationen aus, um die Funktionen zu erhalten. Die Konstante  $k$  wird so gewählt, daß  $U_{0L}(x)$  für  $x = 12$  mit der exakten Funktion  $U_0$  zusammenfällt. Wir erhalten:  $k = 0,1907$ .

Wir stellen die Funktionen graphisch dar und bestimmen auf den Kurven die gesuchten Differenzen, was für unsere Zwecke, die Ermittlung einer ersten Approximation, eine hinreichende Genauigkeit ergibt.

Als Resultat der Rechnungen ergibt sich folgende Tabelle:

$x$	$U_{0L}(x)$	$U_v(x, 0,9558)$	$U_v(x) - U_{0L}(x)$	$U_r(x, 1,0502)$	$U_r(x) - U_{0L}(x)$
1	0,1246	0,1264	- 0,013	0,1205	0,014
2	- 0,2237	- 0,2141	- 0,019	- 0,2370	0,014
3	- 0,3371	- 0,3312	0,009	- 0,3408	- 0,011
4	- 0,1922	- 0,1964	0,032	- 0,1856	- 0,034
5	0,0516	0,0055	0,040	0,0748	- 0,040
6	0,2842	0,2636	0,036	0,3036	- 0,038
8	0,5319	0,5158	0,002	0,5496	- 0,006
10	0,5124	0,4979	- 0,034	0,5256	0,036
12	0,3867	0,3750	- 0,049	0,4006	0,051
14	0,2523	0,2418	- 0,047	0,2650	0,056
16	0,1478	0,1402	- 0,036	0,1592	0,047
18	0,0820	0,0757	- 0,024	0,0906	0,032
20	0,0443	0,0400	- 0,014	0,0510	0,021

Wir benutzen die so gewonnene angenäherte Lösung  $U_0(x) + \Delta U(x)$  als  $\bar{U}_s(x)$  in unseren Formeln:

$$U_s(x) = U_0(x) + u(x),$$

$$u(x) = \bar{U}_s(x) \varphi(x),$$

$$\varphi(x) = \int_{x_0}^x \frac{dx}{\bar{U}_s^2(x)} \int_0^x k(x) \bar{U}_s(x) dx,$$

um die zweite Approximation  $U_s(x) = U_0(x) + u(x)$  zu berechnen. Es ist zu beachten, daß die Integration über den Nullstellen  $a$  und  $b$  von  $\bar{U}_s$  unendliche Beiträge gibt. Dabei repräsentieren wir  $\varphi(x)$  in den drei Gebieten  $0 \sim a$ ,  $a \sim b$ ,  $b \sim \infty$  durch drei verschiedene Ausdrücke, da  $x_0$  in jedem Gebiet verschieden ist. Wir wählen für  $b < x < \infty$  denselben Wert wie früher,  $x_{03} = 8,2$ . Dann sind  $x_{01}$  und  $x_{02}$  durch die Stetigkeitsbedingungen:

$$\lim u'(a - \varepsilon) = \lim u'(a + \varepsilon),$$

$$\lim u'(b - \varepsilon) = \lim u'(b + \varepsilon)$$

bestimmt. Durch numerische Integration können wir diese Limeswerte bestimmen und erhalten folgende Werte:

1. Violette Eigenfunktion:  $a = 1,22$ ,  $b = 4,59$ .

$$x_{01} = 0,63, \quad x_{02} = 2,90, \quad x_{03} = 8,2.$$

2. Rote Eigenfunktion:  $a = 1,32$ ,  $b = 4,87$ ,

$$x_{01} = 0,60, \quad x_{02} = 2,82, \quad x_{03} = 8,2.$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate gesammelt. Zum Vergleich werden die Differenzen  $u_{va}(x)$  und  $u_{ra}(x)$  nach den approximativen Formeln gegeben, die wir oben bei der Berechnung der  $H_\beta$ -Linien benutzten.

$x$	$q_v(x)$	$u_v(x)$	$u_{va}(x)$	$q_r(x)$	$u_r(x)$	$u_{ra}(x)$
1	-0,0965	-0,0084	-0,0082	0,0695	0,0080	0,0087
2	0,0707	-0,0183	-0,0176	-0,0667	0,0155	0,0159
3	-0,0089	0,0029	0,0024	0,0125	-0,0043	-0,0044
4	-0,2024	0,0304	0,0286	0,1421	-0,0303	-0,0295
6	0,116	0,0395	0,0406	-0,157	-0,0409	-0,0396
7	0,0498	0,0241	0,0256	-0,0582	-0,0251	-0,0246
8	0,0074	0,0040	0,0044	-0,0081	-0,0043	-0,0043
10	-0,0631	-0,0305	-0,0345	0,0610	0,0337	0,0345
12	-0,1344	-0,0449	-0,0532	0,1201	0,0526	0,0512
14	-0,2134	-0,0435	-0,0531	0,1762	0,0541	0,0505
16	-0,296	-0,0334	-0,0432	0,228	0,0444	0,0407
18	-0,384	-0,0222	-0,0308	0,280	0,0319	0,0288

Wir finden, daß die Kurven im Gebiet  $x < 12$  annähernd zusammenfallen. Für  $x > 12$  ist die Veränderung prozentual am größten. Schon aus der ersten Approximation ist auch zu ersehen, daß in diesem Gebiet größere Fehler zu erwarten sind. Für die Berechnung der Zähler sind die Werte für so große  $x$  von geringer Bedeutung, da die Eigenfunktionen des Endzustandes hier sehr klein sind. Auch die Nenner werden von Fehlern in diesem Gebiet verhältnismäßig wenig beeinflußt, da sie die Quadrate der hier numerisch kleinen Eigenfunktionen enthalten.

Da die beiden hier berechneten Funktionen die veränderlichsten Funktionen der Übergänge (201) (001) und (021) (001) sind, können wir sie zu einer genaueren Berechnung der Intensitäten dieser Übergänge benutzen. Dabei berechnen wir auch nach den exakten Formeln die Einwirkung von  $\varepsilon$  und berücksichtigen die quadratischen Glieder in  $U_{1r}$  bzw.  $U_{2v}$ . Weiter beachten wir den Einfluß von  $\varepsilon$  in den Differenzfunktionen  $u_v(x_s)$ ,  $u_r(x_s)$ .

Wir erhalten mittels numerischer Integrationen:

$$q_{(201)(001)}^2 = q_0^2 \frac{(1 + 0,0167)^2}{1 - 0,0220} = 405,5,$$

$$q_{(021)(001)}^2 = q_0^2 \frac{(1 - 0,0115)^2}{1 + 0,0073} = 372,5.$$

Früher erhielten wir nach den approximativen Formeln:

$$q_{(201)(001)}^2 = q_0^2 \frac{(1 + 0,0163)^2}{1 - 0,0167} = 403,3,$$

$$q_{(021)(001)}^2 = q_0^2 \frac{(1 - 0,0110)^2}{1 + 0,0122} = 371,0.$$

Wir finden also, daß die Berechnung in zweiter Approximation die Intensitäten dieser beiden Linien nicht wesentlich verändert. Zudem verändert die zweite Näherung die Intensität beider Linien im gleichen Sinne und läßt also die der experimentellen Prüfung besonders zugängliche Dissymmetrie ziemlich unverändert.

Wir haben oben die erste Approximation nach Lanczos berechnet, weil wir eine Kontrolle unserer früheren Lösung wünschten. Wenn das Ziel eine verschärfte Intensitätsrechnung ist, ist es aber wesentlich einfacher, von den Eigenfunktionen erster Näherung auszugehen und mit ihrer Hilfe diejenigen zweiter Näherung zu berechnen.

Bei den numerischen Rechnungen haben mir K. Lidén und G. Liljequist wertvolle Hilfe geleistet.

Lund, im Juni 1937.

## Messung von Ionisationen in Gasen mittels Wechselstrom.

Von Hans Werner Paehr.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1937.)

Es wird über Ionenladungen im Wechselfeld berichtet, die dadurch entstehen, daß bei Anlegung einer Wechselspannung an eine Ionisationskammer ein Teil der Ionen unter Umständen nie an die Elektrode gelangt und durch Anhäufung Raumladungen bildet. Infolge Influenz rufen diese schwingenden Raumladungen einen im Vergleich zum normalen Ionisationsstrom hohen Strom hervor, der an Hand einer einfachen Theorie berechnet und mit einer Wechselstrombrücken-Apparatur gemessen wurde.

Die Veranlassung zu dieser Arbeit war die Aufgabe, einen Apparat zur Messung von Ionisationen in Gasen mittels Wechselstrom zu konstruieren, der ein direktes Ablesen der Ionisationsstärke gestattet. Die Überlegungen, die zur Anwendung einer Wechselstrombrücke mit anschließendem Verstärker führten (Fig. 1)<sup>1)</sup> und die Anwendung dieser Methode gegenüber den üblichen Gleichstromverstärker- und Elektrometeranordnungen gerechtfertigt erscheinen ließen, waren folgende.

Zunächst ist eine Wechselspannung überhaupt besser zu verstärken als eine Gleichspannung, sodann ist, da der Ionisationsstrom eine Ableitung

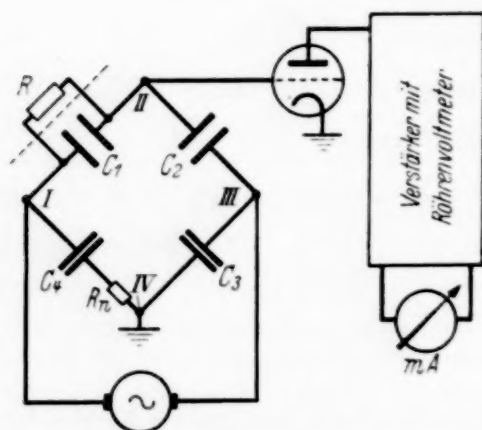


Fig. 1. Wechselstrombrücke mit  $C_1$  als Ionisationskammer.

für  $C_1$  darstellt — in Fig. 1 durch den Widerstand  $R$  angedeutet —, die Brücke durch Einschalten eines kleinen Widerstandes  $R_n$  in den Zweig I...IV wieder abzugleichen und zwar praktisch ohne Veränderung der Kapazitäten.

$$R_n = \frac{1}{\omega^2 C_1 C_4 R}$$

Der Verstärker wird als Nullinstrument benutzt, so daß Änderungen der Eingangswiderstände und

der Batterien sich auf den Wert des Meßresultats nicht auswirken. Als Anzeigeinstrument kann ein einfaches Milliampereometer (Mavometer) dienen.

<sup>1)</sup> H. A. Wilson u. E. Gold, Phil. Mag. **11**, 484, 1906, benutzten eine derartige Wechselstrombrücke mit Gleichrichter und Galvanometer als Anzeigeinstrument zur Messung von Flammenionisationen. Es sei bemerkt, daß ihre Theorie, auf die nicht näher eingegangen werde, nicht auf  $\gamma$ -Strahlenionisation in Luft bei normalem Druck übertragen werden kann.

Beim Arbeiten mit einer derartigen Apparatur wurden physikalisch interessante Beobachtungen gemacht, die hier mitgeteilt werden sollen.

### I. Grundvorstellungen der Theorie der Wechselstromionisationskammer.

Liegt an einem ebenen Kondensator mit dem Plattenabstand  $a$  eine Wechselspannung  $E = E_0 \sin \omega t$  und befinden sich Ionen mit der Beweglichkeit  $u$  im Kondensator, so haben die Ionen eine Geschwindigkeit

$$v = u \mathfrak{E} = \frac{E_0}{a} u \sin \omega t.$$

Der Weg, den ein Ion in einer Halbschwingung (z. B. von  $t = 0$  bis  $t = \pi/\omega$ ) zurücklegt, ist, wenn es nicht vorher auf eine Kondensatorplatte trifft,

$$s = \int_0^{\pi/\omega} v \, dt = \frac{2 E_0 u}{a \omega}. \quad (1)$$

Es gelangen in einer Halbschwingung und damit, abgesehen von Diffusion, überhaupt nur Ionen, deren Abstand von der Kondensatorplatte kleiner als  $s$  ist, jemals an die Elektroden. Wenn  $s = a$  ist, d. h.  $E_0 = \frac{a^2 \omega}{2u}$  ist, wird in jeder Halbschwingung der ganze Kondensator entladen. Die Spannung  $E_{\text{eff}} = \frac{a^2 \omega}{2u \sqrt{2}}$  sei daher in diesem Zusammenhang Sättigungsspannung genannt.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß der Konvektionsstrom, der durch Entladung hervorgerufen wird, ungefähr gleich dem Sättigungsstrom ist. Eine Berechnung des Konvektionsstromes erübrigt sich hier<sup>1)</sup>; denn ihm überlagert sich ein Verschiebungsstrom, der zum weitaus größten Teil für den Gesamtstrom verantwortlich ist.

Auf diesen Verschiebungsstrom wurde auf Grund von Vorversuchen geschlossen. Es stellte sich heraus, daß bei Spannungen unter der Sättigungsspannung der Strom in Abhängigkeit von der Spannung ein Maximum hat, auch war der Strom dort wesentlich höher als derjenige, der bei der vorhandenen Ionisation durch Konvektion hervorgerufen werden konnte. Es wurde zunächst folgende einfache Theorie des Verschiebungsstromes entworfen.

Bei den voraufgehenden Betrachtungen kamen wir zu dem Resultat, daß bei kleinen Spannungen ein Teil der Ionen nicht an die Elektroden

<sup>1)</sup> Die Rechnung wurde durchgeführt. Sie kann vom Institut für angewandte Physik, Hamburg 13, Pagendamm 5 erhalten werden.

gelangt. Diese Ionen bilden Raumladungen und summieren sich so lange, bis die Verluste infolge Rekombination usw. gleich der Ionisation sind. Es sind zwei Raumladungen entgegengesetzten Vorzeichens zu erwarten, die mit einer Phasenverschiebung von  $180^\circ$  gegeneinander schwingen. Beim Hin- und Herschwingen influenziert jede Raumladung abwechselnd auf der linken und auf der rechten Platte eine größere Ladung als auf der anderen.

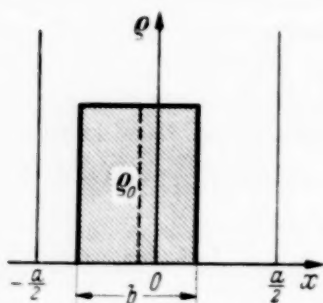


Fig. 2.

Es fließt also ein Wechselstrom zwischen den Platten. Dabei addieren sich die Ströme, die durch die positive und negative Raumladung hervorgerufen werden, wegen der Phasenverschiebung.

Wir betrachten jede Raumladung einzeln für sich (Fig. 2). Haben die Platten den Abstand  $a$  und ist die Breite der Raumladung  $b$ , so ist die Verschiebung der Raumladung  $s = (a - b)$ . Es läßt sich ohne weiteres erkennen, daß, wenn die Dichte der Raumladung, die Frequenz der antreibenden Wechselspannung und der Plattenabstand  $a$  konstant sind, der Verschiebungsstrom in Abhängigkeit von der Breite  $b$  ein Maximum haben muß. Ist  $b$  groß, dann ist  $s$  klein und die Differenz der influenzierten Ladung und damit der Wechselstrom klein. Ist  $b$  klein, dann ist die jeweilig influenzierte Ladung überhaupt klein. Für  $s = a$  oder  $b = 0$  und für  $s = 0$  oder  $b = a$  ist der Verschiebungsstrom  $= 0$ . Dazwischen ist er ungleich 0, er hat also irgendwo ein Maximum. Wir berechnen jetzt den Strom, den eine schwingende Raumladung im Plattenkondensator hervorruft.

Ganz allgemein ist der Verschiebungsstrom, der durch eine im Feld  $\mathcal{E}$  mit der Geschwindigkeit  $v$  in Richtung der Kraftlinien bewegte Ladung  $e$  hervorgerufen wird, gegeben durch die Beziehung<sup>1)</sup>

$$i = e \frac{\mathcal{E}}{U} v, \quad (2)$$

wobei  $U$  die Spannung an den Elektroden ist. Für einen ebenen Kondensator der Plattengröße  $F$  ergibt sich bei zwei schwingenden Raumladungen der Dichte  $\rho_0$  und der Breite  $b$  der Strom

$$I = 2F b \rho_0 \frac{E_0}{a^2} \bar{u} \sin \omega t,$$

<sup>1)</sup> Siehe „Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik“. Von A. v. Engel u. M. Steenbeck. Band I. Springer 1932. — Diese Beziehung entsteht durch Gleichsetzung der gewonnenen und aufgewandten Arbeit.

$$U i dt = e \mathcal{E} ds.$$

wobei  $\bar{u}$  der Mittelwert der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen ist, oder, wenn man nach der obigen Gleichung  $E_0$  durch  $s$  ersetzt,

$$I = F q_0 \frac{b}{a} (a - b) \omega \sin \omega t. \quad (3)$$

Die Abhängigkeit des Stromes von der Breite der Raumladung ergibt ein Maximum bei  $b = a/2$ . Der Maximalstrom tritt dann ein, wenn die Raumladung den halben Kondensator erfüllt. Das gleiche Resultat liefert eine Stromberechnung beim Zylinderkondensator.

An einer Zylinderkammer vom äußeren Radius  $r_2$  und inneren Radius  $r_1$  liege die Wechselspannung  $E = E_0 \cos \omega t$ ; das Potential in der Kammer ist dann

$$\varphi = \frac{E_0}{\log \frac{r_2}{r_1}} \log \frac{r}{r_1} \cdot \cos \omega t,$$

die Feldstärke

$$\mathfrak{E} = \frac{E_0}{\log \frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{1}{r} \cos \omega t = \frac{K}{r} \cos \omega t.$$

Die Geschwindigkeit eines Ions im Abstand  $r$  von der Achse des Kondensators ist

$$v = \frac{dr}{dt} = \bar{u} \frac{K}{r} \cos \omega t,$$

und die Bewegungsgleichung lautet:

$$r^2 - r_0^2 = \frac{E_0 2 \bar{u}}{\omega \log \frac{r_2}{r_1}} \sin \omega t = A \sin \omega t. \quad (4)$$

Schwingt eine Ionenwolke im Kondensator hin und her, so wird, da die Strömung der Ionen divergenzfrei ist, die Dichte  $q$  durch die Bewegung nicht geändert. Die Sättigungsspannung im Zylinder ist diejenige Spannung, bei der ein Ion in einer Halbschwingung von  $r_1$  nach  $r_2$  gelangt ( $r_1$  klein gegen  $r_2$ ).

$$E_{zs} = \frac{\omega (r_2^2 - r_1^2) \log \frac{r_2}{r_1}}{4 \bar{u}} \cos \omega t \approx \frac{r_2^2 \omega \log \frac{r_2}{r_1}}{4 \bar{u}} \cos \omega t. \quad (5)$$

Der Verschiebungsstrom, den eine Raumladung  $q$  von der Breite  $dr$  im Zylinderkondensator von der Länge  $l$  hervorruft, ist nach der Grundformel [Gleichung (2)  $e = 2\pi r dr l q$ ]

$$dI = 2\pi q l \frac{dr}{r} \bar{u} \frac{E_0}{\left(\log \frac{r_2}{r_1}\right)^2} \cos \omega t. \quad (6)$$

Erstreckt sich die Raumladung von  $r_3$  bis  $r_4$ , so ergibt die Integration

$$I = 2\pi \varrho l \bar{u} \frac{E_0}{\left(\log \frac{r_2}{r_1}\right)^2} \log\left(\frac{r_4}{r_3}\right) \cos \omega t.$$

Da  $r_4$  und  $r_3$  zeitlich abhängig sind, ist dieser Ausdruck unhandlich; aber durch geeignete Vereinfachungen<sup>1)</sup> geht er über in die Form

$$I = \frac{l\pi\varrho\omega(r^2 - r_1^2)}{r_2^2 \log \frac{r_2}{r_1}} (r_2^2 - r^2) \cos \omega t. \quad (7)$$

Dabei bezieht sich  $r$  auf den inneren Radius der Raumladung, wenn sie den äußeren Radius des Zylinders berührt,  $r$  ist also zeitlich unabhängig.

Die Abhängigkeit des Stromes von der Verschiebung  $r^2$  ergibt ein Maximum bei

$$r^2 = \frac{r_2^2 + r_1^2}{2} \approx \frac{r_2^2}{2},$$

d. h. das Maximum tritt dann ein, wenn die Raumladung das halbe Volumen des Zylinders erfüllt. Die treibende Spannung ist dabei

$$E = \frac{r_2^2}{8\bar{u}} \omega \log\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cdot \cos \omega t. \quad (8)$$

Es sei hier eine Bemerkung über die Wahl der Frequenz eingeschoben. Die Verschiebungsstromausbeute wächst, wie beide Formeln [Gleichung (3) und (7)] zeigen, mit der Frequenz. Die Spannung aber am Brückeninstrument, bezogen auf die Stromeinheit, sinkt mit wachsender Frequenz, da dieses einen gemischt kapazitiven und Ohmschen Widerstand darstellt. Der Nutzen der erhöhten Verschiebungsstromausbeuten wird demnach zum Teil wieder aufgehoben. Außerdem ist bei der Wahl der Frequenz folgendes zu bedenken: Man muß bei höheren Frequenzen höhere treibende Wechselspannungen [Gleichung (1), (8)] anwenden; damit wird die Brückenabstimmung schwieriger. Es wurde daher mit einer niedrigen Frequenz  $\omega = 300$  (Wechselstromnetz) gearbeitet.

Wir haben also in die Formeln für den Verschiebungsstrom  $\omega = 300$  einzusetzen und wollen an einem Beispiel die ungefähr zu erwartenden Ströme abschätzen. Die Dichte der Raumladung  $\varrho_0$  bestimmen wir zunächst unter alleiniger Berücksichtigung der Rekombination. Dabei sehen wir davon ab, daß die Raumladungen wegen ihrer gegeneinander phasenverschobenen Bewegung sich nur zeitweise überdecken. Dann gilt für die

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731.

Dichte ( $\varrho$  bedeutet hier wie auch unten bei allen Ionendichtebestimmungen Anzahl der Ionen im Kubikzentimeter; sonst ist  $\varrho$  die Raumladungsdichte)

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = q - \alpha \varrho^2 = 0,$$

wobei  $q$  die Ionisation ist (Ionen/cm<sup>3</sup> sec), also

$$\varrho_0 = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}, \quad \alpha = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Demnach ist in einem Zylinderkondensator mit den Radien  $r_2 = 2$ ,  $r_1 = 0,1$  und der Länge 8 cm der Konvektionsstrom bei der Ionisation  $q = 10^5$

$$I_{zs} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.},$$

$$E_{zs} = 380 \text{ Volt},$$

und der maximale Verschiebungsstrom [Gleichung (7), (8)]

$$I_{zm} = 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.},$$

$$E_{zm} = 190 \text{ Volt}.$$

Der Verschiebungsstrom ist erheblich größer als der Konvektionsstrom, es wird sich also empfehlen, für Messungen den Verschiebungsstrom auszunutzen.

## II. Beschreibung der Apparatur.

Es war wünschenswert, zur Erreichung einer großen Empfindlichkeit einen Verstärker mit hohem Eingangswiderstand zu verwenden. Erfahrungsgemäß tritt aber dann starkes Verstärkerrauschen ein. Um trotz dieser Störspannungen Eingangsspannungen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Volt nachweisen zu können, muß man entweder im Ausgangskreis ein Resonanzinstrument benutzen oder den 50-Periodenstrom selektiv verstärken. Von diesen Möglichkeiten wurde hier die zweite ausgeführt. Eine selektive Verstärkung wird im allgemeinen mit Hilfe von abgestimmten Resonanzkreisen erreicht; jedoch ließ sich das hier nicht bewerkstelligen. Schwingungskreise sind bei  $\omega = 300$  nicht ohne Eisenkernspulen herzustellen; der Eisenkern kann aber nicht soweit abgeschirmt werden, daß er starke Wechselfelder nicht mehr aufnimmt.

Es wurden daher drosselfreie Siebketten zwischen die einzelnen Stufen eingeschaltet (Fig. 3). Die Verstärkung einer derartigen Anordnung berechnet sich, wenn man  $C_a = C_g$ ,  $R_a = R_g$  und  $R_{\bar{u}} = R_i$  setzt, unter Vernachlässigung von  $C_{\bar{u}}$  zu

$$v = \frac{1}{1 + \frac{3 R_i}{\Re} + \frac{R_i^2}{\Re^2}},$$

wobei

$$\Re = \frac{R_a}{1 + j\omega C_a R_g}$$

ist. Für niedrige Frequenzen muß noch eine Korrektur angebracht werden durch nachträgliche Berücksichtigung des Spannungsabfalls über  $C_{\bar{u}}$

$$\bar{v} = v \frac{R_g}{1 + j\omega C_{\bar{u}} R_g}$$

Die Verstärkungskurve  $v = f(\omega)$  und  $\bar{v} = \bar{f}(\omega)$  ist in Fig. 4 dargestellt für folgende Werte:  $R_i = R_{\bar{u}} = 0,5 \text{ M}\Omega$  (Röhrentyp: Valvo W 411 bei

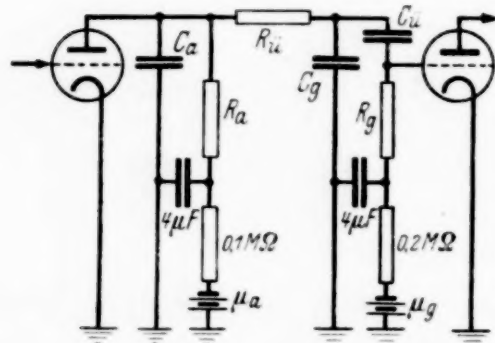


Fig. 3.

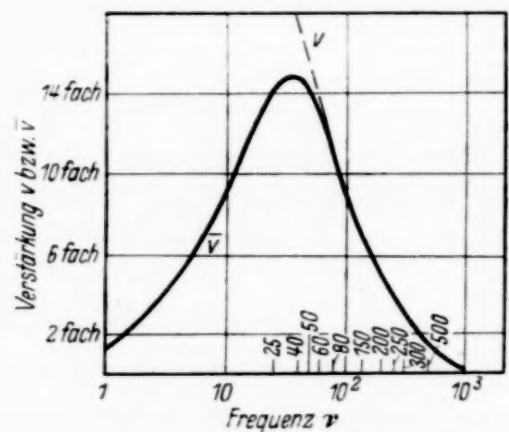


Fig. 4. Frequenzabhängigkeit der Verstärkung einer Stufe nach Fig. 3 berechnet.

— 3 Volt Gittervorspannung und 230 Volt Anodenspannung).  $R_a = R_g = 2 \text{ M}\Omega$ ,  $C_a = C_g = C_{\bar{u}} = 3000 \text{ cm}$ . Die Kurven zeigen eine Unterdrückung der hohen Frequenzen. Die Kurve  $\bar{v}$  hat den Charakter einer Resonanzkurve für ungefähr  $\omega = 300$ .

Nach diesem Prinzip wurde der Verstärker gebaut. Als Eingangsrohr wurde wegen der günstigen Aufbaumöglichkeit (siehe Fig. 5), der geringen Gitterkapazitäten und der besseren Isolation ein Rohr mit am Kolben herausgeführtem Gitter benutzt. Es stand ein Elektrometerrohr<sup>1)</sup> „Siemens E 67“ zur Verfügung. Es gelang aber nicht, dieses Rohr störfrei an den Verstärker anzuschließen. Das liegt wohl daran, daß Elektrometerrohren wegen ihres hohen Durchgriffs (etwa 60 %) und wegen ihrer geringen Steilheit für Widerstandsverstärkerzwecke ungeeignet sind.

<sup>1)</sup> D. h. eine Spezialröhre mit Bernsteinisolierung und extrem kleinem Gitterstrom, die bei Gleichstromröhrenvoltmetermethoden verwendet wird.

Es wurde daher eine serienmäßige Widerstandsverstärkerröhre (A.C. II) verwendet, allerdings in einem Exemplar, das sich durch gutes Vakuum auszeichnete. Das Rohr arbeitete mit freiem Gitter und stellte sich dabei auf einen Arbeitspunkt ein (aus der Charakteristik nach Messung des Anodenstromes entnommen), der je nach Anodenspannung ungefähr 1,3 bis 1,8 Volt negativer Gittervorspannung entsprach. Aus der Formel für den Anlaufstrom läßt sich der ungefähr zu erwartende Gitterwiderstand berechnen<sup>1)</sup>. Für die A.C. II ergibt sich bei  $-1,5$  Volt Gitterspannung  $R_g \approx 10^8 \Omega$ . Wegen der Gitterkapazität wird also ein Gesamtwiderstand unter  $10^8$  Ohm zu erwarten sein. (Der Isolationswiderstand des Gitters im kalten Zustand war größer als  $10^{10}$  Ohm, spielte demnach gegenüber den anderen Widerständen keine Rolle.) Beide Werte, die Gittervorspannung und der Eingangswiderstand, konnten durch Messungen in der Brücke bestätigt werden (siehe unten). Der Verstärkungsgrad wurde durch Veränderung der Anodenspannung der ersten Stufe zwischen  $10^3$  und  $10^5$  reguliert (Tabelle siehe S. 740).

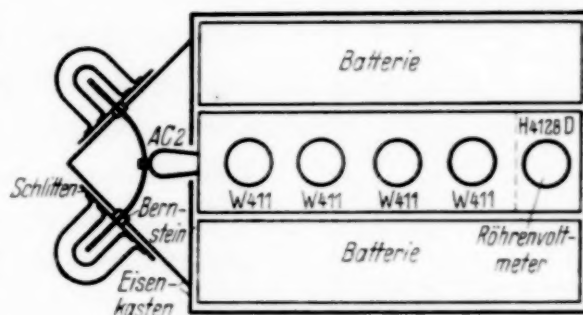


Fig. 5.

Die Siebung arbeitete einwandfrei, es konnte bis  $5 \cdot 10^4$ facher Verstärkung mit dem Kopfhörer und einer Lautsprecherröhre als Endröhre nicht das geringste Rauschen festgestellt werden bei freiem Gitter.

Die Oberschwingungen des Netzstromes, die man im Kopfhörer sonst deutlich erkennen kann, waren nicht mehr zu hören. (Nach der Rechnung werden 100 Perioden 0,12fach, 150 Perioden 0,02fach, 200 Perioden 0,003fach verstärkt, wenn man die Verstärkung für 50 Perioden  $= 1$  setzt.)

Bei Anschluß an die Brücke (ohne Gitterableitwiderstand) war der Verstärker bis zu  $10^5$ facher Verstärkung zu benutzen. Bei höheren Verstärkungen bestand Schwingneigung. Er stellte ein Nullinstrument dar, das, wenn man 0,4 Skalenteile an der  $50^\circ$ -Skale des Manometers noch als sicher abzulesen ansieht, noch  $2,5 \cdot 10^{-6}$  Volt nachzuweisen gestattete. Da die Brücke auch nur höchstens bis zu diesem Wert abgeglichen werden konnte, war eine Weiterentwicklung des Verstärkers nicht notwendig.

<sup>1)</sup> Siehe H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1929, S. 21.



feinabgestimmt. Unterschiede in der Isolation, die, wie festgestellt wurde, durch  $C_3$  und  $C_4$  hervorgerufen wurden, konnten durch Zuschalten von ungefähr  $30 \Omega$  in den Zweig des besser isolierenden ausgeglichen werden<sup>1)</sup>. Dieser Widerstand blieb, wenn der Apparat einige Stunden unter Wechselstrom gestanden hatte, konstant, war aber von der Belastung, d. h. von der angelegten Spannung abhängig. Die zeitlichen Änderungen der Kapazitäten setzten jedoch der Abstimmbarkeit der Brücke Grenzen. Bei  $2 \cdot 200$  Volt Brückenspannung  $E_b$  (Spannung zwischen I und III, Fig. 1) konnte die Brücke bis auf  $E_g = 10^{-5}$  Volt (Spannung zwischen II und IV) abgestimmt werden und blieb 10 min abgeglichen. Auch bei anderen Spannungen  $E_b$  war das Verhältnis von  $E_b/E_g \approx 4 \cdot 10^7$ .

Der Ionisationsstrom  $I$  oder der Ionisationswiderstand  $R$  wurden, wie oben erwähnt, gemessen durch Abgleichung mittels eines kleinen Widerstandes  $R_n$  im unteren Brückenzweig.

$$R_n = \frac{1}{\omega^2 C_1 C_4 R} \quad (9)$$

Damit ist der Ionisationsstrom gegeben, wenn man die Spannung  $E$ ,  $C_1$ ,  $C_4$  und  $R_n$  kennt:

$$J = \frac{E}{R} = E \omega^2 C_1 C_4 R_n. \quad (9a)$$

$C_1$  wurde berechnet als Zylinderkondensator mit Halbkugelabschluß.

Es liegt nun nahe,  $C_1$  dadurch zu messen, daß man in den Zweig I . . . II einen Widerstand  $R_1$  in Serie mit  $C_1$  legt, ihn abgleicht mit  $R_n$  und  $C_1$  aus dem Verhältnis  $R_1 : R_n$  und  $C_4$  bestimmt. Gleichzeitig könnte man durch eine derartige Messung bestätigen, daß der Apparat sauber arbeitet. Zu diesem Zweck wurde der Dorn von  $C_1$  dicht an der Bernsteindurchführung zerschnitten und die beiden Teile des Dorns durch einen Hochohmwiderstand (in Tusche getränktes Holz) verbunden. So lag der Widerstand direkt vor der Kapazität  $C_1$  und die Erdkapazitäten und Isolationsfehler von  $C_1$  störten die Messung nicht, die ein befriedigendes Resultat lieferte.

Die Empfindlichkeit der Apparatur läßt sich auf folgende Weise prüfen. Schaltet man in die abgegliche Brücke einen Widerstand  $R_n$  ein (wobei  $C_1$  nicht bestrahlt wird), so fließt über den Eingangswiderstand des Verstärkers ein Strom  $I$ , der bei den hier gewählten Dimensionen der Brücke ebenfalls durch Gleichung (9a) gegeben ist, wovon man sich durch eine Brückenrechnung überzeugen kann<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren setzt bekanntlich rein sinusförmigen Wechselstrom voraus; wegen des Resonanzcharakters der Verstärkung störten aber die Oberwellen des Netzstromes nicht. — <sup>2)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731.

Es wurden bei verschiedenen Verstärkungen Kurven über die Abhängigkeit der Ausgangsspannung des Verstärkers von  $R_n$  aufgenommen, die linear mit  $R_n$  verläuft. Der Ausgangsspannung entspricht gemäß der Verstärkung eine bestimmte Eingangsspannung  $E_g$ . Aus  $R_n$  wurde  $I$  berechnet und damit der Eingangswiderstand  $\mathfrak{R}_g$  bestimmt:  $\mathfrak{R}_g = E_g/I$ . Es ergaben sich folgende Werte:

$u_a$	$g$	$\Delta E_g$	$\Delta I$	$\mathfrak{R}_g$
7,5 Volt	$0,75 \cdot 10^4$	$33 \cdot 10^{-6}$ Volt	$14,5 \cdot 10^{-13}$ Amp.	$2,3 \cdot 10^7 \Omega$
9	1,2	21	8,0	2,6
10,5	2,2	11	3,4	3,3
12	3,2	8,0	1,9	4,2
13,5	4,3	5,9	1,1	5,5
15	5,3	4,7	0,70	6,8
16,5	6,4	3,9	0,49	8,0
18	7,7	3,2	0,38	8,5
19,5	9	2,8	0,32	8,8

Dabei bedeutet:  $u_a$  die Anodenspannung der ersten Röhre,  $g$  die Verstärkung,  $\Delta I$ ,  $\Delta E_g$  Strom und Spannung am Verstärkereingang, die am Röhrenvoltmeter einen Mavometerausschlag von 0,4 Skalenteilen hervorbringen,  $\mathfrak{R}_g$  der Eingangswiderstand, der sich automatisch bei Anlegung von  $u_a$  einstellt, berechnet aus  $E_g$  und  $I$ .

Die Zahlen von  $\mathfrak{R}_g$  stellen nur ungefähre Angaben dar, weil die Verstärkungen nicht bei freiem Gitter, sondern bei  $2 \cdot 10^6 \Omega$  Gitterableitwiderstand und  $-1,6$  Volt Gitterspannung gemessen wurden. Daß der Arbeitspunkt der ersten Röhre aber recht genau diesem Werte entspricht, ließ sich bestätigen bei folgender Messung.

Da der Dorn der Ionisationskammer mit dem Gitter direkt verbunden war, hatte er ebenfalls eine negative Spannung gegen Erde, während der Becher, abgesehen von der Wechselspannung, auf Erdpotential stand. Diese Gleichspannung brachte, wenn Ionen in der Kammer waren, einen Gleichstrom hervor, so daß die Raumladung der Ionen nicht voll zur Ausbildung kommen konnte (auf das Gitterpotential ist dieser kleine Strom praktisch von keinem Einfluß). Es wurde daher den Zylinderkappen eine negative Vorspannung gegeben (Fig. 6). Den Verlauf des Verschiebungsstromes bei fester Ionisation in Abhängigkeit von der Vorspannung zeigt Fig. 7.

Die Raumladung und damit der Raumladungsstrom wird sich am besten ausbilden, wenn Kammer und Dorn auf dem gleichen Potential stehen. (Es wurde bei Ionisationsmessungen immer mit Vorspannung an der Kammer

gearbeitet.) Die Kurve Fig. 7 hat bei  $-1,6$  Volt ein Maximum. Diese Tatsache zeigt einerseits, daß der Arbeitspunkt in dem oben angegebenen Bereich liegt und stützt andererseits die Raumladungstheorie.

Die Genauigkeit der Messungen ist durch die Empfindlichkeit der Apparatur gegeben. Da jede Messung aus einer Abgleichung der Brücke ohne Ionisation und aus einer Bestimmung des Abgleichwiderstandes bei Ionisation besteht, geht der doppelte Fehler, den man beim Einstellen der Brücke und Ablesen des Widerstandes macht, als Fehler in das Resultat ein. Da man das

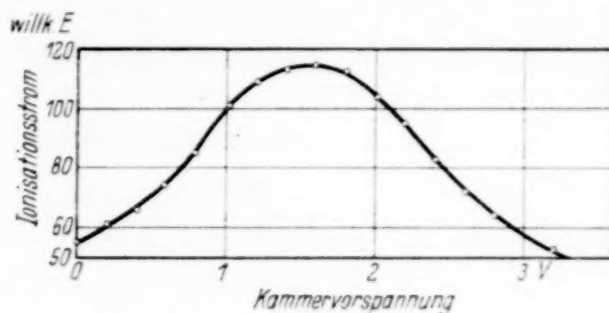


Fig. 7.

Minimum des Mavometerausfalls mühelos auf 0,1 Skalenteile einstellen kann, ist der Fehler (die Röhrenvoltmeterkurve ist quadratisch; 0,4 Skalenteile entsprechen  $\Delta I$ ) bei einer Bestimmung  $\Delta I/2$  (Tabelle S. 740), also bei der ganzen Messung höchstens  $\Delta I$ .

### III. Messungen.

Bei den jetzt zu beschreibenden Messungen wurde mit  $\gamma$ -Strahlenionisation gearbeitet, da zur Belegung der Theorie eine zeitlich konstante Strahlenquelle erwünscht war. Das stark gefilterte Radiumpräparat befand sich in 28 cm Entfernung vom Dorn der Meßkammer. Durch Bleiklötze wurde es soweit abgedeckt, daß Strahlung nur auf die Meßkammer gelangte (der Fehler infolge Streustrahlung betrug weniger als 5%). Das Präparat wurde mit einem geeichten Instrument gemessen und daraus die Ionisation in der Kammer nach den von Friedrich und Schulze<sup>1)</sup> angegebenen Werten berechnet.

Als Ionisationskammern wurden teils Aluminiumkammern von 1 mm Wandstärke verwandt, teils Kammern aus Graphit, die dadurch hergestellt wurden, daß Aluminiumkammern mit einer 4,5 mm starken Schicht aus Graphit und Wasserglas ausgekleidet wurden. (Der Graphitstaub wurde mit Wasserglas zu einer knetbaren Masse angerührt, im getrockneten Zustand hatte diese Substanz eine Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Sie eignet sich auch zur Herstellung von freitragenden Kleinkammern.) Der Dorn bestand aus dem gleichen Material wie die Kammer.

<sup>1)</sup> W. Friedrich u. R. Schulze. *Strahlentherapie* **54**. 553—569, 1935.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Kammern, d. h. der Unterschied der Ionisation in der Kammer (also bei Anwesenheit von Wandstrahlung) gegenüber der reinen Luftionisation, spielt bei Gammastrahlen, wenn man leichtatomige Stoffe zum Kammermaterial verwendet, keine Rolle, wie Murdoch und Stahel<sup>1)</sup> ebenso wie Friedrich und Schulze<sup>2)</sup> zeigten. Aus ihren Angaben geht hervor, daß der Fehler der Wellenlängenabhängigkeit bei der hier verwandten Aluminiumkammer unter 2% liegt und

bei der Graphitkammer praktisch Null ist.

Insgesamt war die Ionisation mit einer Genauigkeit von 13% bekannt.

Die Messungen sind in Fig. 10 dargestellt (daneben sind dort die sich aus der unten dargestellten erweiterten

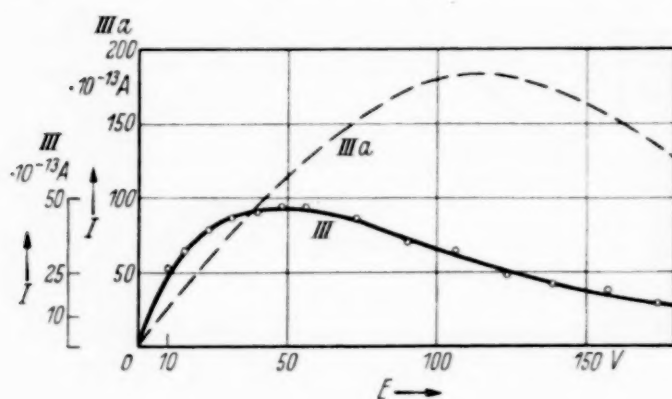


Fig. 8.

Theorie ergebenden Werte eingetragen). In Fig. 8 ist für eine dieser Kurven (III) die nach Gleichung (7) berechnete theoretische Kurve (IIIa) eingezeichnet.

Die bisher entwickelte Theorie des Raumladungsstromes gibt also die Erscheinungen prinzipiell wieder; aber abgesehen davon, daß die Kurve IIIa um den Faktor 4 zu hoch ist, ist auch die Lage des Maximums gegenüber der gemessenen Kurve verschoben. Daß die Höhe des Maximums zu groß ist, ließe sich dadurch verständlich machen, daß nicht alle Verluste berücksichtigt worden sind. Die verschobene Lage des Maximums kann aber nicht so ohne weiteres erklärt werden, wenn man die mittlere Beweglichkeit mit  $1,6 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$  ansetzt. Zwar wenn man eine Alterung der Ionen annimmt (d. h. daß die Ionen ihre normale Beweglichkeit erst nach einer gewissen Zeit annehmen, also junge Ionen größere Beweglichkeiten haben), könnte man eine höhere Beweglichkeit in Gleichung (5) einsetzen, d. h. eine niedrigere Wechselstromsättigungsspannung erhalten. Nach neueren Messungen ebenso wie nach theoretischen Betrachtungen<sup>3)</sup> geht aber die Alterung in so kurzer Zeit vor sich (theoretisch  $10^{-8} \text{ sec}$ , gemessen  $< 3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ ), daß die Alterungszeit im Vergleich zu einer Schwingungs-

<sup>1)</sup> J. Murdach und E. Stahel, *Strahlentherapie* **53**, 1, 1935. —

<sup>2)</sup> W. Friedrich u. R. Schulze, *Strahlentherapie* **54**, 553—569, 1935. —

<sup>3)</sup> Handb. d. Physik XI; Przibram, Die Ionen in Gasen.

dauer ( $1/50$  sec) keine Rolle spielt. Die Lage des Maximums muß also auf andere Weise erklärt werden, zu diesem Zwecke wurde die Theorie der Raumladung verfeinert.

#### IV. Berechnung des Verschiebungsstromes.

Bei der näheren Betrachtung des Raumladungsstromes werde wieder die Theorie des Plattenkondensators vorangestellt, da sie sehr übersichtlich ist im Gegensatz zu der des Zylinderkondensators.

Wir gehen von dem Gedanken aus, daß wir die sinusförmig schwingende Raumladung mit einer stehenden vergleichen können. Da die treibende Feldstärke im Plattenkondensator überall gleich ist, wird sie bis auf ihre Bewegung stationär, also in diesem Sinne quasistationär sein. Eine ruhende Raumladung zwischen zwei Platten im Abstand  $b$  läßt sich mit Hilfe von Differentialgleichungen berechnen.

Unter alleiniger Berücksichtigung der Diffusion in Richtung der Senkrechten auf die Platten ( $x$ -Achse) ergibt sich für den stationären Zustand bei der Ionisation  $q$ :

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = q + D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} = 0$$

also

$$\varrho = \frac{q}{2D} \left( \frac{b^2}{4} - x^2 \right) + \varrho_1, \quad (10)$$

wobei  $\varrho_1$  die Dichte an den Platten ist und der Nullpunkt in der Mitte zwischen den Platten liegt. An den Platten gilt

$$v \cdot \varrho_1 = \frac{q \cdot b}{2},$$

da die Ionengeschwindigkeit  $v$  maximal gleich der Temperaturgeschwindigkeit  $v_t$  ist, ist  $\varrho_1 = \frac{q \cdot b}{2v_t} \approx 0$  praktisch immer gleich Null zu setzen<sup>1)</sup>.

Im Falle der schwingenden Raumladung ist die Dichte  $\varrho_1$  am Rande nach dem Berühren der Platten Null, wächst dann infolge Diffusion und neuer Ionisation an und wird nach einer Schwingungsdauer wieder auf Null gebracht. Man kann mit Hilfe einer Abschätzung zeigen<sup>2)</sup>, daß das An-

<sup>1)</sup> Gleichung (10) wird bei der Methode von Langevin zur Bestimmung der Diffusionskonstanten benutzt. — <sup>2)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731.

wachsen der Dichte am Rande bei den hier verwandten Ionisationen un- beträchtlich ist, somit auch hier die Randbedingung  $q_1 = 0$  gewählt werden darf.

Es werde neben der Diffusion die Rekombination berücksichtigt. Bei Ionisationen in atmosphärischer Luft ist die Rekombination gegeben durch

$$\frac{\partial q_+}{\partial t} = q - \gamma q_+ - \alpha q_+ q_-.$$

Dabei ist  $\alpha$  der normale Rekombinationskoeffizient,  $\alpha q_+ q_-$  also die Rekombination der schnellen (normalen) Ionen unter sich, während  $\gamma$  der Anlagerung der schnellen Ionen an die langsamen und an Verunreinigungen (Kondensationskerne) entspricht, wobei  $\gamma$  den letzteren proportional ist<sup>1)</sup>.

Bei starken Ionisationen ist also die Berücksichtigung  $\frac{\partial q}{\partial t} = q - \alpha q_+ q_-$  ausreichend, bei schwachen gilt das lineare Rekombinationsgesetz

$$\frac{\partial q_+}{\partial t} = q - \beta q_+, \quad \beta = \gamma + \alpha q_- \approx \gamma.$$

$\beta$  wurde von verschiedenen Beobachtern gemessen und schwankte nach den örtlichen Verhältnissen stark. Nach den von Hess angegebenen Werten liegt  $\beta$  (bei verschwindend kleiner Ionisation) zwischen  $30$  und  $40 \cdot 10^{-3}$ . Die Beweglichkeit der langsamen Ionen ist so gering, daß sie sich bei sehr vielen der üblichen Methoden der Messung entziehen.

In unserem Falle werden sie ebenfalls keinen Beitrag zum Strom liefern. Dagegen die Rekombination der schnellen Ionen untereinander wird von kleinerem Einfluß sein als unter gewöhnlichen Umständen, weil die Raumladungen entgegengesetzten Vorzeichens sich nur zeitweise decken. Wir erfassen den Einfluß dieser Rekombination angenähert dadurch, daß wir einen Mittelwert  $q_m$  der Ionendichte einsetzen und schreiben

$$\frac{\partial q_+}{\partial t} = q - \gamma q_+ - \alpha q_+ q_m = q - \beta q_+, \quad \beta = \gamma + \alpha q_m.$$

Unter Berücksichtigung der Diffusion und dieser Rekombination nimmt die Differentialgleichung der Raumladung folgende Form an:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = q - \beta q + D \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = 0.$$

Als Randbedingungen setzen wir wieder

$$q = 0 \quad \text{für} \quad x = -\frac{b}{2} \quad \text{und} \quad x = +\frac{b}{2},$$

<sup>1)</sup> E. Schweidler, Wien. Ber. **133**, 23, 1924; V. F. Hess, Phys. ZS. **28**, 882, 1927.

dann ist

$$q = \frac{q}{\beta} \left( 1 - \frac{\cos \sqrt{\frac{\beta}{D}} x}{\cos \sqrt{\frac{\beta}{D}} \frac{b}{2}} \right).$$

Setzt man für  $\cos(\dots)$  die Reihenentwicklung ein und bricht nach dem quadratischen Glied ab, so erhält man

$$q = \frac{q}{2D} \cdot \frac{\frac{b^2}{4} - x^2}{1 + \frac{\beta}{D} \cdot \frac{b^2}{8}}. \quad (10a)$$

Es ergibt sich in erster Näherung wieder eine Parabel. Der Haupteinfluß auf die Form der Raumladung ist bei genügend kleinen Breiten und geringer Ionisation durch die Diffusion gegeben;

denn meistens wird  $\frac{\beta}{D} \frac{b^2}{8}$  gegen 1 zu vernachlässigen sein. Die Höhe dieser Parabeln ist von der Breite abhängig, bei der Diffusionsparabel ist der Scheitelwert proportional  $b^2$ ; das Maximum des Verschiebungsstromes wird demnach bei größeren Breiten  $b$ , d. h. kleineren Verschiebungen liegen als in dem oben ausgeführten Fall.

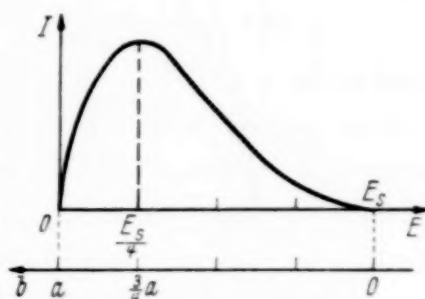


Fig. 9.

Eine Berechnung des Verschiebungsstromes analog der oben angeführten ergibt unter alleiniger Berücksichtigung der Diffusion

$$I = F \omega \frac{q}{12D} \left( \frac{b^4}{a} - b^3 \right) \cos \omega t \quad (11)$$

mit einem Maximum bei  $b = \frac{3}{4}a$  (Fig. 9). Bei Zugrundelegung der Diffusions- und Rekombinationsparabel ist

$$I = F \omega \frac{q}{12D} \frac{\frac{b^4}{a} - b^3}{1 + \frac{\beta}{D} \frac{b^2}{8}} \cdot \cos \omega t.$$

Damit rückt das Maximum (je nach Größe des Faktors  $\beta/8D$  von  $b^2$ ) wieder etwas nach höheren Spannungen.

Außer von der Rekombination und der Diffusion werden die Ionenladungen durch die Wirkung ihrer eigenen elektrischen Felder beeinträchtigt. Man kann sich aber mit Hilfe einer Abschätzung davon überzeugen<sup>1)</sup>, daß

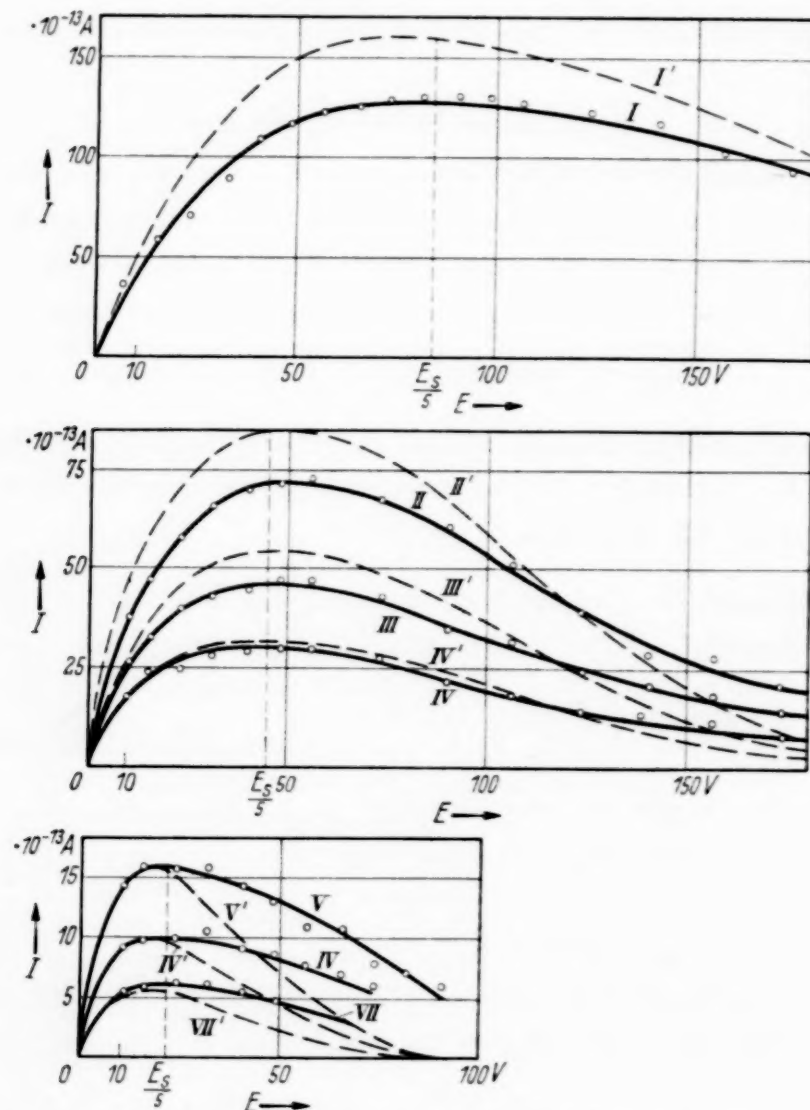


Fig. 10. Spannungsabhängigkeit des Ionisationsstroms  
(— = gemessene, --- = berechnete Kurven).

Kurve	Kammerdimensionen			Kammermaterial	Ionisation*)	$\Delta J$ **)
	$r_1$	$r_2$	$l$			
I	0,1 cm	2,0 cm	6,0 cm	Aluminium	$3,3 \cdot 10^{-13}$ Amp.	$14,5 \cdot 10^{-13}$ Amp.
II	0,105	1,55	6,0	Graphit	2,6	5,7
III					1,65	
IV					0,95	
V	0,105	1,05	4,6	Graphit	0,76	2,6
VI					0,47	
VII					0,28	

\*) Die Ionisation ist angegeben durch den entsprechenden Sättigungsgleichstrom. —

\*\*)  $\Delta J$  ist die Empfindlichkeit der Apparatur (siehe S. 741).

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731.

dieser Einfluß bei schwachen Raumladungen, wie sie den Kurven Fig. 10 entsprechen, vernachlässigt werden kann.

Damit werde die Theorie des Plattenkondensators abgeschlossen. Sie gibt die Messungen qualitativ schon recht gut wieder.

Es sei nun kurz der Weg angegeben, der bei der Berechnung des Verschiebungsstromes im Zylinder benutzt wurde.

Die Raumladungsverteilung, die sich im stationären Zustand bei der Ionisation  $q$  unter Berücksichtigung von Diffusion und Rekombination<sup>1)</sup> einstellt, ist gegeben durch die Gleichung:

$$q - \beta q + D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = 0.$$

Diese Differentialgleichung geht nach der Umformung  $q = \frac{q}{\beta} (1 - \bar{q})$  in die Besselsche Differentialgleichung nullter Ordnung über, deren Lösungen, hier  $I_0(ir)$  und  $H_0^{(1)}(ir)$ , in den Funktionentafeln von Jahnke und Emde tabelliert sind.

Im Plattenkondensator konnte die quasistationäre Raumladung während ihrer ganzen Bewegung mit einer ruhenden verglichen werden. Hier sind wegen der mit der Bewegungsgleichung (4) verbundenen Änderungen der Begrenzungsradien die Diffusionsverluste nicht während der ganzen Schwingung gleich. Wir wählen als Darstellung für die sich bewegende Raumladung die sich in ihrer Mittelstellung  $q = q(r_0)$  ergebende stationäre Raumladung.

Die Ermittlung der Raumladung nach diesem Verfahren setzt die Kenntnis von  $\beta$  voraus. Es wurde zunächst  $\frac{\beta}{D} = 1$  gesetzt und damit die Raumladung berechnet. [Bei den hier benutzten Ionisationen ist die Annahme  $\frac{\beta}{D} = 1$ , wie eine nähere Untersuchung zeigt, annähernd erfüllt<sup>2)</sup>]. Dann wurde nach der Formel (6), die, wie eine nähere Rechnung zeigt<sup>3)</sup>, noch mit dem Korrekturfaktor  $\frac{1}{1 - \frac{A^2}{2r_0^4}}$  versehen werden muß, wenn man

in Gleichung (6)  $r_0$  statt  $r$  schreibt, graphisch integriert, wobei  $l$  gleich der Dornlänge der Ionisationskammer gesetzt wurde. Diese Kurven sind in Fig. 10 eingetragen.

<sup>1)</sup> Es werden hier die gleichen Vernachlässigungen wie beim Plattenkondensator gemacht. — <sup>2)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731. — <sup>3)</sup> Siehe Fußnote 1, S. 731.

Die Theorie gibt also die Lage des Maximums richtig wieder. Bei kleinen Spannungen, d. h. breiten Raumladungen, ist die Größe des Stromes auch recht gut dargestellt. Bei größeren Spannungen (relativ zur Maximumspannung) ist die Raumladung schmal, die Betrachtung über die Randbedingungen der Raumladung, die zur Annahme  $\varrho_1 = 0$  am Rande führt, ergibt aber bei schmalen Raumladungen eine gröbere Annäherung als bei breiten, d. h. der theoretische Strom wird kleiner als der gemessene sein. Außerdem ist zu bedenken, daß in Wirklichkeit zwei Raumladungen mit verschiedenen Beweglichkeiten, d. h. verschiedenen Sättigungsspannungen vorhanden sind. Dies bewirkt, daß die gemessene Kurve breiter verläuft als die theoretische. Im gleichen Sinne wirkt folgender Umstand: Das Feld in einer Zylinderkammer mit Halbkugelabschluß ist nicht durchweg zylindrisch, sondern geht in der Nähe der Kugelkappe in ein Kugelfeld über. Für Ionen im Kugelfeld ist die Sättigungsspannung und damit die Maximumspannung höher als im Zylinderfeld gleicher Radien der Elektroden  $\left(E_{ks} \approx \frac{r_2^3 \omega}{r_1 6 \bar{u}} \cos \omega t\right)$ .

Da das Feld im wesentlichen zylindrisch ist, wird der Strom im Gebiet des Stromanstiegs und im Maximum durch die Theorie wiedergegeben, im Gebiet des Stromabfalls dagegen überlagern sich dem Zylinderstrom die Maxima der Ionen aus dem Übergangsgebiet und dem Kugelfeld, so daß die gemessenen Kurven weniger steil abfallen als die theoretischen.

Aus der Theorie ergibt sich für die Konstruktion eines derartigen Ionisationsmeßapparates folgendes. Im Plattenkondensator ist der maximale Verschiebungsstrom [Gleichung (11)] annähernd

$$I_m = 0,15 F q a^3 \cdot \omega$$

bei der Spannung

$$E_m = \frac{a^2 \omega}{8 \bar{u} \sqrt{2}}.$$

Da der Strom  $a^3$ , die Spannung dagegen nur  $a^2$  proportional ist, wird man den Plattenabstand möglichst groß wählen. Verwendet man Gase mit großer Beweglichkeit, so ist  $E_m$  klein; damit wird die Abgleichung der Brücke einfacher. Da man dann höhere Verstärkungen benutzen kann, wächst die Empfindlichkeit der Apparatur mit der Beweglichkeit. (Solange man die Empfindlichkeit des Verstärkers, deren Grenze durch den Schrott-Effekt gegeben ist, noch steigern kann.)

Es seien hier einige Werte größerer Beweglichkeiten angegeben, die aus Müller-Pouillet, Band IV, Teil 3, 11. Auflage entnommen sind.

Gas	$u_+$	$u_-$
Luft . . . . .	1,37 cm <sup>2</sup> /Volt sec	1,89 cm <sup>2</sup> /Volt sec
Argon schwach verunreinigt . . .	5,09	6,3
Argon rein . . . . .	5,09	500
Quecksilberdampf 0,1 mm (80° C) .	2—4 · 10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>

Man erkennt an diesen Werten, daß, abgesehen davon, daß die Ionen- ausbeute mit der Dichte und bei Röntgenstrahlung mit der Atomnummer der Gase wächst, die Empfindlichkeit der Apparatur bei Verwendung von schweren Edelgasen erheblich gesteigert werden könnte.

### Zusammenfassung.

#### I. Grundvorstellungen der Theorie der Wechselstromionisationskammer.

Zu erwarten ist in einer Ionisationskammer, an der eine Wechselspannung liegt, ein Konvektionsstrom, der mit der Spannung linear ansteigt, bis zur Sättigungswechselspannung  $E_s$ , bei der die Ionen in einer Halbschwingung den ganzen Kondensator durchheilen. Dann wäre der maximale Strom gleich dem Sättigungsstrom. Vorversuche ergaben einen erheblich höheren Strom, der in Abhängigkeit von der Spannung ein Maximum hat ( $E < E_s$ ). Diese Erscheinung wurde dadurch erklärt, daß eine schwingende Raumladung von Ionen vorhanden ist, die durch Influenz auf den Elektroden einen Strom hervorruft.

II. Beschreibung der Apparatur. In einer Wechselstrombrücke mit vier Kapazitäten wurde ein Kondensator als Ionisationskammer benutzt. Der Ionisationsstrom stellt eine geringe Ableitung des Kondensators dar, die mit Hilfe eines kleinen Widerstandes  $R_n$  in Reihe mit einer der anderen Kapazitäten abgeglichen wird. Als Anzeigeeinstrument wurde ein Verstärker verwandt, der durch Einbau von drosselfreien Siebketten den 50-Periodenstrom selektiv verstärkte. Den Verstärkereingang bildete ein Rohr ohne Gitterableitwiderstand. Dabei betrug der Eingangswiderstand 2,3 bis  $8,8 \cdot 10^7 \Omega$ .

III. Messungen. Die Messungen zeigen, daß die unter I. angeführte Betrachtung die Erscheinung prinzipiell wiedergibt.

IV. Theorie des Verschiebungsstromes. Die schwingende Raumladung wird, abgesehen von ihrer Bewegung, als stationär betrachtet und aus der Diffusion und der Rekombination mit Hilfe von Differentialgleichungen berechnet. Bei kleinen Breiten der Raumladung und geringer Ionisation ist die Diffusion der Haupteinfluß auf die Form der Raumladung. Die

aus dieser Theorie folgende angenäherte parabelförmige Raumladung ergibt einen Verschiebungsstrom, der ungefähr bei  $E = E_s/4$  ein Maximum hat.

Für den Zylinderkondensator ergab diese Theorie graphisch ausgewertet Kurven über die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung, die mit den gemessenen recht gut übereinstimmen. Zum Schluß wird die Möglichkeit der Empfindlichkeitssteigerung der Apparatur besprochen.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Röntgeninstitut am Universitätskrankenhaus Eppendorf zu Hamburg. An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. phil. Josef Frank danken, der mir für diese Untersuchungen einen Arbeitsraum zur Verfügung stellte. Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. H. G. Möller, der mir manchen Rat gegeben hat, zu Dank verpflichtet.

*Hamburg, November 1936.*

---

## Die Absorptionskurve der harten Komponente der kosmischen Ultrastrahlung.

Von Alfred Ehmert in Friedrichshafen a. B.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1937.)

Es wurde eine Apparatur entwickelt, mit welcher die Absorptionskurve der kosmischen Ultrastrahlung im Bodensee durch Zählrohrkoinzidenzen bis zu einer Tiefe von insgesamt 243 m Wasseräquivalent sehr genau gemessen werden konnte. Im ganzen Bereich größerer Tiefen als 45 m kann die Absorptionskurve durch eine Potenzfunktion der Form  $N = N_1/h^\varepsilon$  dargestellt werden. Einige Messungen anderer Autoren bestätigen diese Funktion bis zu über 1000 m Wasseräquivalent. — Die Absorptionskurve in Luft wird aus schrägen Messungen an der Erdoberfläche bis zu 55 m Wasseräquivalent gewonnen. Sie kann schon von 11 m Wasseräquivalent ab durch dieselbe Potenzfunktion (mit geringerer Intensität  $N_1$ ) wiedergegeben werden. Der Unterschied dieser Absorptionskurve gegenüber der im Wasser gemessenen zeigt einen neuen Übergangseffekt auf, der erst nach 35 m Wasser im Gleichgewicht ist. — Die Restionisation der zu Absorptionsmessungen in größeren Tiefen benutzten Ionisationskammern kann berechnet werden. Die mittlere spezifische Ionisation der Teilchen erweist sich als im ganzen Tiefenbereich unserer Messungen konstant und wird zu 94 J/cm Normalluft ermittelt. — Ein 5 cm dickes Bleifilter zwischen den Zählrohren absorbiert in allen Tiefen 15 bis 20% der Teilchen. — Die Absorptionskurve der *Schauer* kann zwischen 10 und 240 m Äquivalenttiefe ebenfalls durch eine Potenzfunktion der oben angegebenen Form ausgedrückt werden. Der Absorptionsexponent  $\varepsilon$  ist aber in diesem Fall kleiner. Das Verhältnis der Intensität von Schauern zu der von einzelnen Teilchen nimmt also mit der Tiefe langsam zu.

### Einleitung.

Zur Untersuchung der Absorptionskurve der kosmischen Ultrastrahlung bei großen Absorberschichten hat die Versenkung der Apparate in tiefes Wasser den besonderen Vorzug, daß dabei die wirksame Absorberschicht sehr genau bekannt ist und innerhalb gegebener Grenzen beliebig gewählt werden kann. In dem von Regener für solche Messungen eingerichteten Bodenseelaboratorium wurde von Regener<sup>1)</sup>, Kramer<sup>2)</sup> und Weischedel<sup>3)</sup> der Verlauf der Ionisation mit empfindlichen Hochdruckkammern bis zu 235 m Wassertiefe gemessen und dabei schließlich eine so hohe Präzision erreicht, daß weitere derartige Messungen in diesem Tiefenbereich keine nennenswerten Verbesserungen bringen konnten. Der zuletzt

<sup>1)</sup> E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929; Phys. ZS. **31**, 1018, 1930; Nature **127**, 233, 1931; Naturwissensch. **19**, 177, 1931; ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — <sup>2)</sup> W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933. — <sup>3)</sup> F. Weischedel, ebenda **101**, 732, 1936.

sehr kleine, jedoch nicht genau bekannte Resteffekt der Apparate ist als additiver Zusatz zur Ultrastrahlungsionisation in den Messungen enthalten und setzt der Genauigkeit der Ultrastrahlungsmessung eine Grenze. Noch größer ist der Einfluß des Resteffektes bei den Zählrohrmessungen Regeners<sup>1)</sup> im Bodensee.

Die Benützung der Zählrohr-Koinzidenzmethode erlaubt eine Ausschaltung des Resteffektes, so daß auch in großen Tiefen die Absorptionskurve der Ultrastrahlung genau ermittelt werden kann. Ferner kann der Einfallswinkelbereich der registrierten Strahlen eingeschränkt werden, so daß aus den Messungen besser auf das Verhalten eines Parallelstrahlenbündels geschlossen werden kann als dies nach Messungen mit allseitiger Inzidenz möglich ist. Insbesondere werden etwa vorhandene Reichweitengruppen deutlicher in Erscheinung treten.

Clay<sup>2)</sup> hat in der Nordsee mit Zählrohrkoinzidenzen gemessen, aber die Genauigkeit nicht soweit getrieben, daß die erwähnten Vorteile dieser Methode ausgenutzt werden konnten.

### 1. Die Apparatur.

An die Apparatur wurden sehr hohe Anforderungen gestellt. Um mit erträglichen Meßzeiten auszukommen, mußte die Zählfläche möglichst groß gehalten werden. Trotzdem erstreckten sich die Messungen noch über viele Monate hin. Dies war nur mit einer solchen Apparatur einwandfrei möglich, die während dieser Zeit ihre Empfindlichkeit nicht änderte. Die Apparatur war während der Messung selbst nicht zugänglich und mußte so einfach zu handhaben sein, daß sie auch bei ungünstigem Wetter rasch wieder in betriebsfertigen Zustand gebracht werden konnte. Oft verhinderten Seegang oder technische Verhältnisse über eine Woche lang die Versorgung der Apparate. Es war wünschenswert, diese Zeiten dann zur Erzielung größerer Genauigkeit auszunutzen. Dazu war eine große Aktionszeit erforderlich und diese konnte wiederum nur durch geringsten Stromverbrauch ermöglicht werden.

Die Fehler durch zufällige Koinzidenzen und durch den Ausfall systematischer Koinzidenzen mußten von vornherein sehr klein sein, da sonst die Intensität nicht einwandfrei über Bereiche hinweg hätte verfolgt werden können, in welchen sie sich um Größenordnungen ändert.

Die nachstehend beschriebene Apparatur wurde all diesen Ansprüchen vollständig gerecht.

<sup>1)</sup> E. Regener, Naturwissensch. **19**, 177, 1931; Phys. ZS. **34**, 306, 1933. —

<sup>2)</sup> J. Clay, Physica Amsterdam **2**, 1042, 1935.

*Die Zählrohre.* Die Zählrohrkathoden bestanden aus gezogenen Messingzylindern, die vor dem Zusammenbau der Zählrohre abgeschmirgelt wurden. Die Anoden aus blankem Stahldraht mit 0,2 mm Durchmesser wurden von Messingzylindern mit 3 mm Durchmesser gehalten. Diese ragten 1,5 cm weit in den Kathodenzylinder hinein, so daß das wirksame Zählvolumen bis an das Ende dieser Halter reichte und so genau definiert war.

Jedes Rohr war in Jenaer Normalglas eingeschmolzen, das vorher noch einige Stunden mit Wasserdampf gespült worden war. So wurde erreicht, daß die Zählrohre auch bei 4° C, der Temperatur im Bodensee, ihre Eigenschaften nicht veränderten<sup>1)</sup>. Die Füllung bestand aus Alkohol von 10 mm Hg und Argon von 90 mm Hg, je bei 20° C.

Die Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit und des inneren Auflösungsvermögens dieser Zählrohre wurde früher schon beschrieben<sup>2)</sup>. Erstere ergab sich zu  $1,000 \pm 0,0031$ , das innere Auflösungsvermögen zu  $10^{-3}$  sec.

Die Zählrohre wurden beim Füllen mit radioaktiven Stoffen infiziert. Sie haben alle einen Resteffekt von 200 Impulsen pro Minute, der sich in den zwei Jahren seit der Füllung nicht geändert hat. Die Ultrastrahlung führt in Meereshöhe bei diesen Zählrohren zu 95 Impulsen pro Minute, in 10 m Wassertiefe zu 31 Impulsen pro Minute. Die Impulszahl der einzelnen Zählrohre ändert sich also schon von geringen Tiefen an nicht mehr merklich. Sowohl die zufälligen Koinzidenzen als auch der durch das innere Auflösungsvermögen der Zählrohre bedingte Ausfall an systematischen Koinzidenzen sind in erster Näherung dem Produkt aus der Koinzidenzzahl und der Impulszahl der einzelnen Zählrohre proportional. Da die letztere bei uns von der Tiefe praktisch unabhängig ist, machen beide Fehler einen in allen Tiefen gleichen Bruchteil der Intensität aus, so daß der Verlauf der Absorptionskurve nicht gefälscht wird. Der hohe Resteffekt der Zählrohre wirkt sich also vorteilhaft aus.

Der Ausfall an Dreifachkoinzidenzen durch das endliche innere Auflösungsvermögen der Zählrohre beträgt bei allen unseren Messungen gerade 1% der jeweiligen Koinzidenzzahl. Der weiter unten genauer angegebene, entgegengesetzt wirkende Fehler durch zufällige Koinzidenzen ist von derselben Größenordnung.

---

<sup>1)</sup> Bei einer früheren Ausführung war gewöhnliches Glas verwendet worden. Diese Zählrohre wurden bei tieferen Temperaturen in kurzer Zeit schlecht. Vgl. A. Trost, ZS. f. Phys. **105**, 399, 1937. — <sup>2)</sup> A. Ehmert u. A. Trost, ZS. f. Phys. **100**, 553, 1936.

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Zählrohre zur Registrierung einzelner Teilchen, welche je eines der oberen, der mittleren und der unteren Zählrohre zur Entladung bringen. Die nebeneinander liegenden Zählrohre sind zusammen an den Verstärker angeschlossen und wirken wie ein größeres Zählrohr. Auf die Geometrie dieser Anordnung kommen wir weiter unten zurück.

Fig. 2 zeigt die Anordnung zur Registrierung von Schauern. Es ist dieselbe Anordnung wie nach Fig. 1. Doch wurden die in Fig. 2 nur gestrichelt angedeuteten Zählrohre durch Erden der Kathoden elektrisch

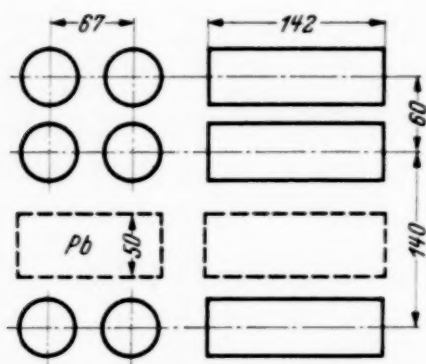


Fig. 1. Die Anordnung der Zählrohre zur Registrierung einzelner Teilchen. Das Blei wurde nur bei einigen besonderen Messungen benutzt.



Fig. 2. Die Anordnung der Zählrohre zur Registrierung von Schauern. Der Streukörper befindet sich 45 cm über dem obersten Zählrohr.

unwirksam gemacht. Als Streukörper kommt hauptsächlich der 2,5 cm starke eiserne Deckel des Kessels in Betracht, in welchem die Apparatur versenkt wurde. Daneben das Wasser über dem Deckel. Da sich das oberste Zählrohr bei allen Messungen 45 cm unter dem Kesseldeckel befand, wurden hauptsächlich eng gebündelte Schauer erfaßt.

*Der Verstärker.* Es sollen die Koinzidenzen der drei Zählrohrgruppen registriert werden. Fig. 3 zeigt das Schema des für diesen Zweck entwickelten Verstärkers. Die Auswahl der Koinzidenzen geschieht nach dem Parallelröhrenprinzip von Rossi<sup>1)</sup>. Die Anoden der Zählrohre sind unmittelbar an die Gitter der Eingangsröhren I, II und III angeschlossen. An den Ableitwiderständen  $R_1$  treten bei den Zählimpulsen Spannungsschöße von etwa 25 Volt auf und blockieren für kurze Zeit die jeweilige Eingangsröhre. Tritt dies nur bei einer Röhre ein, so steigt das Potential bei A solange um etwa 15 Volt bei einer Zweifachkoinzidenz um etwa 30 Volt und bei einer Dreifachkoinzidenz um 120 Volt.

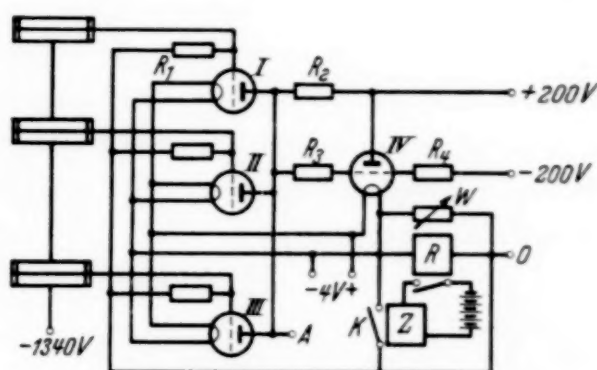
<sup>1)</sup> B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930.

Diese Spannungsstöße werden über den Spannungsteiler aus  $R_3$  und  $R_4$ <sup>1)</sup> auf das Gitter der Röhre IV übertragen. Diese ist zunächst blockiert und läßt nur bei einem von einer Dreifachkoinzidenz herrührenden Spannungsstoß einen Anodenstrom durch. Tritt dies aber ein, so entsteht an der Wicklung des Relais  $R$  ( $10^4$  Ohm) eine Spannung, welche über die Ableitwiderstände  $R_1$  die Blockierung der Eingangsrohren aufrechterhält. Damit behält das Potential bei  $A$  seinen hohen Wert und die Röhre IV kann dann dank der galvanischen Kopplung zunächst nicht gesperrt werden.

Der bei üblicher Schaltung nicht einmal  $10^{-4}$  sec lang dauernde Stromstoß in der Röhre IV würde bei weitem nicht ausreichen, das Relais zu

Fig. 3. Schema des relaisähnlichen Verstärkers.

$R_1 = 0,5$  Megohm;  $R_2 = R_3 = 1$  Megohm;  $R_4 = 3$  Megohm;  $W$  = veränderlicher Widerstand mit maximal  $10^5$  Ohm; I, II, III und IV = Verstärkerrohren RE 034;  $R$  = polarisiertes Relais;  $Z$  = Zählwerk mit Kontaktvorrichtung.



betätigen. Durch die angegebene Schaltung wird er beliebig verlängert. Das ansprechende Relais steuert nun ein Zählwerk, das — erst wenn es angesprochen hat — den Kontakt  $K$  schließt und damit die Blockierung der Eingangsrohren aufhebt, so daß sich wieder der Ausgangszustand einstellt. Der Widerstand  $W$  erlaubt eine genaue Regelung des Kippeinsatzes.

Das Zählwerk war der langen Meßdauer wegen ein besonders robustes Modell. Es sprach erst bei 5 mA an, weshalb das Relais zwischengeschaltet werden mußte. Trotzdem konnte ein Auflösungsvermögen von 0,04 sec erzielt werden. Die Betriebsströme beider Organe waren je zehnmal so groß als zum bloßen Ansprechen erforderlich gewesen wäre.

Der Stromverbrauch dieses Verstärkers ist äußerst gering. Die Anodenbatterien wurden dauernd mit 0,12 mA, der Heizakkumulator mit 0,24 Amp. belastet. Es wurde wiederholt festgestellt, daß die Apparatur noch vollkommen einwandfrei arbeitet, wenn die Heizspannung von 4 Volt auf 2,4 Volt herabgesetzt wird.

Der Stand des Zählwerks wurde in Abständen von 1 Stunde automatisch photographiert. Außer der erheblichen statistischen Streuung der

<sup>1)</sup> Wir haben diese Kopplung früher ausführlich beschrieben. A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934.

Stundenmittel konnte während der Meßreihen keine Änderung der Intensität mit der Zeit gefunden werden. Auch um Monate auseinanderliegende Meßreihen in derselben Tiefe lieferten übereinstimmende Werte.

Nur einige aneinander anschließende Messungen brachten um genau ein Drittel zu niedere Mittelwerte. Die Zählspannung war durch einen Kurzschluß in der Batterie um 100 Volt abgesunken. Durch Kontrollmessungen im See und im Laboratorium war es möglich, auch diese Messungen zu verwenden. Sie sind in Tabelle 1 durch \*\*) kenntlich gemacht.

Das Auflösungsvermögen der Anordnung gegenüber zufälligen Koinzidenzen wurde in der Weise bestimmt, daß die Kathoden der sechs Zählrohre geerdet wurden und drei weitere kleine, in großem Abstand voneinander aufgestellte Zählrohre zusätzlich angeschlossen wurden. Die Zählspannung dieser Rohre wurde so hoch gewählt, daß ebenso große Spannungsimpulse auftraten wie beim Betrieb der großen Zählrohre. Aus den damit gezählten Dreifachkoinzidenzen berechnet sich das Auflösungsvermögen gegenüber zufälligen Koinzidenzen zu

$$T_0 = (9,4 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen bleibt damit in allen Fällen unter 0,3% der systematischen Koinzidenzen bei der Zählrohranordnung nach Fig. 1 und unter 1% der gezählten Schauer.

Die Trockenbatterien für die Zählspannung waren in einem zugeklebten Blechkasten untergebracht. Der Verstärker\* und die Zählrohre waren in ein besonders getrocknetes Metallgehäuse eingebaut, das zusammen mit der Registriervorrichtung, dem Relais und den Batterien für den Verstärker in einem Holzschrank vor der in dem großen Kessel unvermeidlichen Feuchtigkeit geschützt wurde. Dieser Kessel und die Versenktechnik wurden früher von Regener<sup>1)</sup> beschrieben. Die Wassertiefe wurde bis zum Deckel des Kessels gerechnet, da alle unmittelbar registrierten Teilchen diesen durchsetzen mußten. Die Tiefe konnte bei den Messungen bis zu 15 m Wassertiefe auf 1 cm genau und bei den größeren Tiefen auf 15 cm genau ermittelt werden. Im letzteren Fall war der Kessel vom Grund des Sees aus verankert.

## 2. Die Absorptionskurve bei untereinanderliegenden Zählrohren.

Mit der Zählrohranordnung nach Fig. 1 wurden die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Die zur Registrierung kommenden Teilchen müssen in diesem Fall vier Zählrohrwände aus insgesamt 3,2 mm Messing und 5 mm Glas, also 4 g pro cm<sup>2</sup> durchsetzen. Es werden somit auch

<sup>1)</sup> E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

weiche Sekundäre mitgezählt. In die angegebene Wasserschicht sind der eiserne 2,5 cm starke Kesseldeckel und die Atmosphäre mit einbezogen. Letztere wurde mit dem massenproportional umgerechneten Luftdruck eingesetzt.

Die an den Messungen anzubringenden Korrekturen sind durchweg kleiner als die statistische Unsicherheit der Meßpunkte. In Fig. 4 sind in der mit „in Wasser“ bezeichneten Kurve die Logarithmen der korrigierten Intensitätswerte nach Tabelle 1 gegen die Logarithmen der entsprechenden Äquivalenttiefen aufgetragen. Sofern der mittlere Fehler einer Messung den Durchmesser des betreffenden Kreises übersteigt, ist er besonders eingezeichnet.

Man sieht, daß die Meßpunkte in größeren Tiefen sehr gut auf den eingezeichneten Geradenstücken liegen. Diese werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$13 \leq H \leq 43 \text{ m Wasser } N(H) = \frac{659}{H^{1,56}} \text{ Koinz./Minute,} \quad (1)$$

$$45 \leq H \leq 243 \text{ m Wasser } N(H) = \frac{2170}{H^{1,87}} \text{ Koinz./Minute.} \quad (2)$$

Tabelle 1. Häufigkeit\* der Koinzidenzen durch Teilchen, welche 4 g/cm<sup>2</sup> durchsetzen, für verschiedene Tiefen.

Nummer der Messung	Datum des Beginns	Koinzidenzen	Stunden Meßdauer	N(H) Koinz./Minute		N(H) berechnet nach (1) bzw. (2)	Äquivalenttiefe in m Wasser
				aus der Messung	korrigiert*)		
14	15. 2.37	981	1	16,75 ± 0,53	17,07	—	10,33
15	15. 2.37	817	1	13,63 ± 0,49	13,85	—	11,33
16	15. 2.37	694	1	11,57 ± 0,44	11,74	11,85	13,33
17	15. 2.37	362	1	6,04 ± 0,31	6,12	6,11	20,33
18	15. 2.37	259	1	4,32 ± 0,27	4,36	4,34	25,33
7	19.11.36	29880	96	5,190 ± 0,030	5,245	5,225	22,5
6	14.11.36	20736	120	2,875 ± 0,020	2,901	2,888	32,9
10	31.12.36	13583	119	1,905 ± 0,016	1,921	1,909	42,9
19	13. 4.37	4470	57	1,308 ± 0,020	1,319	1,277	53,1
12	20. 1.37	950	17	0,932 ± 0,030	0,939	0,938	63,0
2**)	15. 8.36	1010	47	0,358 ± 0,011	0,540	0,546	84,9
8	21.12.36	1490	45	0,552 ± 0,014	0,556	0,561	82,9
9	23.12.36	2725	134	0,3391 ± 0,0065	0,3414	0,324	113,0
13	8. 2.37	1771	143	0,2061 ± 0,0050	0,2074	0,2061	141,6
4**)	10. 9.36	214	40	0,0890 ± 0,0061	0,1342	0,1263	184,0
5**)	31.10.36	74	21	0,0586 ± 0,0068	0,0895	0,0876	223,8
1**)	10. 8.36	168	57	0,0491 ± 0,0038	0,0741	0,0739	245,0
11	14. 1.37	530	118	0,0750 ± 0,0032	0,0755	0,0746	242,9

\*) Korrigiert sind die Fehler durch das Auflösungsvermögen des Zählwerks und der Zählrohre sowie die zufälligen Koinzidenzen. — \*\*) Bei diesen Messungen war die Zählspannung um 100 Volt zu niedrig. Genaue Anschlußmessungen zeigen, daß die gemessenen Intensitäten mit dem Faktor 1,50 zu multiplizieren sind. Dies ist bei den korrigierten N(H) berücksichtigt.

Barnóthy und Forró<sup>1)</sup> haben in einem Bergwerk eine Koinzidenzapparatur aufgestellt und das Wasseräquivalent der Schicht sehr sorgfältig

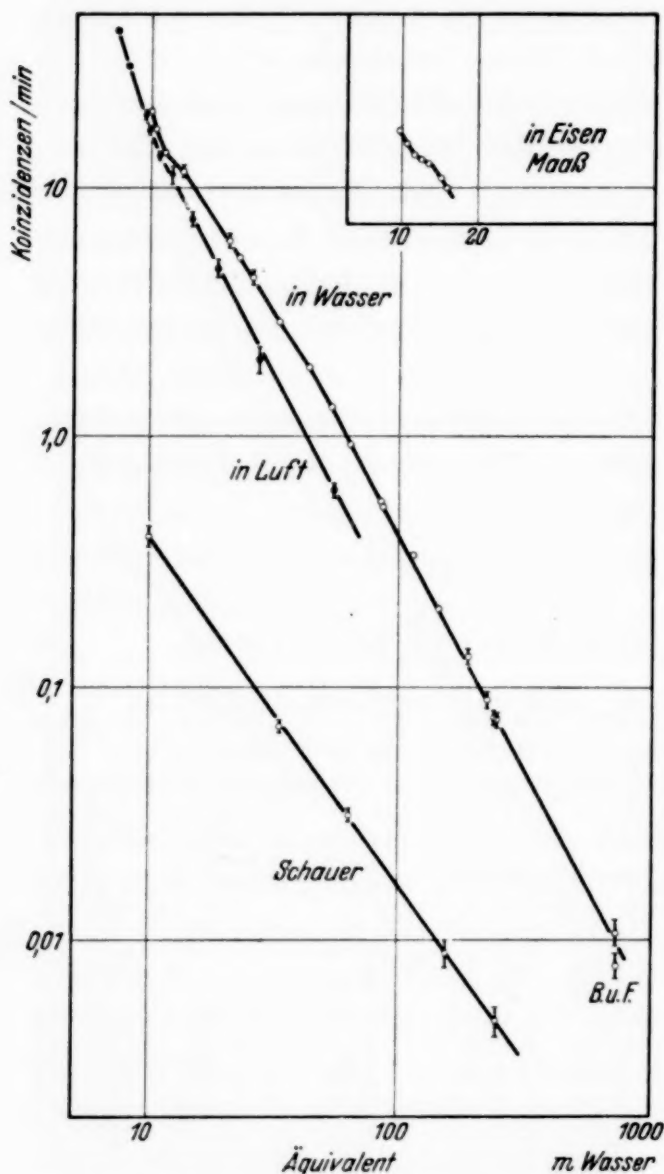


Fig. 4. Die Absorptionskurve der Ultrastrahlung. Die Meßpunkte „in Wasser“ sind mit der Anordnung nach Fig. 1 aufgenommen. „B. u. F.“ bezeichnet eine Messung von Barnóthy u. Forró. Die Kurve „in Luft“ ist aus Richtungsmessungen in 3000 und in 400 m Höhe über dem Meeresspiegel gewonnen. Die Schauer wurden mit der in Fig. 2 dargestellten Anordnung registriert.

berechnet. Wir haben die von ihnen an der Oberfläche in freier Luft gemessene Intensität an unsere entsprechenden Werte angeglichen und dann ihre in 732 m Äquivalenttiefe mit zwei etwas voneinander abweichenden Zählrohranordnungen gefundenen Intensitäten berechnet und in Fig. 4 eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit unserer extrapolierten Kurve ist denkbar gut. Wir glauben deshalb, daß Gleichung (2) auch noch in diesen Tiefen gilt.

In der vorletzten Spalte der Tabelle 1 sind die nach Gleichung (1) bzw. (2) berechneten Koinzidenzhäufigkeiten eingetragen. Die Abweichungen von den gemessenen Werten liegen durchweg innerhalb der statistischen Unsicherheit derselben. Es besteht also keine Veranlassung, die Absorptionskurve nach anderen Funktionen, etwa nach  $e$ -Funktionen, zu entwickeln.

### 3. Die Absorption durch 5 cm Blei zwischen den Zählrohren.

In einigen Tiefen wurde noch mit 5 cm Blei zwischen den Zählrohren gemessen. Die dabei registrierten Korpuskeln müssen zwischen dem obersten und dem untersten Zählrohr insgesamt  $60,9 \text{ g/cm}^2$  durchdringen. Diese

<sup>1)</sup> J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **104**, 744, 1937.

Messungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die letzte Spalte dieser Tabelle gibt an wieviel Prozent der nach Gleichung (1) bzw. nach Gleichung (2) für die jeweilige Tiefe berechneten Koinzidenzen nach dem Einführen der Bleischicht noch vorgefunden wurden. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist dieser Prozentsatz in allen Tiefen derselbe. Überall können 15 bis 20% der 4 g/cm<sup>2</sup> durchdringenden Teilchen 60,9 g/cm<sup>2</sup> nicht mehr durchdringen. Daraus ist zu schließen, daß in allen Tiefen verhältnismäßig viele Sekundäre registriert werden.

Tabelle 2. Die Häufigkeit der Koinzidenzen durch Teilchen, welche 60,9 g/cm<sup>2</sup> durchdringen können, in verschiedenen Tiefen.

Nummer der Messung	Datum des Beginns	Koinzidenzen	Stunden	N (H) Koinz./Minute		N' in % von N, berechnet nach Gleich. (1) bzw. (2)	Äquivalenttiefe in m Wasser
				aus der Messung	korrigiert *)		
21	24. 2. 37	833	1	13,89 ± 0,48	14,10	79,8 ± 4	10,1
22	24. 2. 37	605	1	10,09 ± 0,40	10,23	85,8 ± 4	13,1
23	24. 2. 37	290	1	4,84 ± 0,28	4,88	79,9 ± 6	20,1
24	24. 2. 37	4770	94	0,845 ± 0,012	0,850	89,4 ± 6	62,5
20	15. 2. 37	1650	158	0,174 ± 0,043	0,175	87,1 ± 2,5	143,5
25	2. 3. 37	465	130	0,0597 ± 0,028	0,0601	80,1 ± 5	243,0

Tabelle 3. Die Häufigkeit der Schauer in verschiedenen Tiefen.

Nummer der Messung	Datum des Beginns	Schauer	Stunden	S (H) Schauer/Minute		S, berechnet nach Gleich. (3)	Äquivalenttiefe in m Wasser
				aus der Messung	korrigiert *)		
29	22. 3. 37	73	3	0,405 ± 0,047	0,408	0,408	9,90
28	15. 3. 37	470	111	0,070 5 ± 0,0032	0,0709	0,0749	33,2
27	11. 3. 37	270	144	0,031 3 ± 0,0019	0,0315	0,0305	63,1
30	5. 4. 37	54	105	0,008 57 ± 0,0011	0,0088	0,0088	153,6
26	8. 3. 37	46	163	0,004 70 ± 0,0007	0,0047	0,0046	243,3

\*) Korrigiert sind die Fehler durch das Auflösungsvermögen des Zählwerks und der Zählrohre sowie die zufälligen Koinzidenzen.

#### 4. Die Absorptionskurve der Schauer.

Die Messungen mit der auf Schauer ansprechenden Zählrohranordnung nach Fig. 2 sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die wiederum auf zufällige Koinzidenzen und auf Koinzidenzausfall korrigierten Intensitäten sind in Fig. 4 mit eingezeichnet.

Die Meßgenauigkeit konnte hier nicht so weit getrieben werden, doch erkennt man deutlich, daß die Intensität der Schauer im Verhältnis zur

Intensität der einzelnen Teilchen mit der Tiefe zunimmt. Während in einer Tiefe von 240 m Wasseräquivalent auf 20 Einzelteilchen ein Schauer kommt, kommt an der Seeoberfläche erst auf 50 Einzelteilchen ein Schauer.

Die Zahl der Schauer wird im ganzen Tiefenbereich durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$10 \leq H \leq 243 \text{ m Wasser} \quad S(H) = \frac{10,10}{H^{1,40}} \text{ Schauer pro Minute.} \quad (3)$$

### 5. Die Absorptionskurve in Luft.

Wie wir bereits früher ausgeführt haben<sup>1)</sup>, kann aus Koinzidenzmessungen mit einer gegen den Zenit geneigten Apparatur eine Absorptionskurve der Ultrastrahlung in Luft gewonnen werden. Eine solche wurde aus Messungen auf der Zugspitze (3000 m) angegeben<sup>1)</sup> und inzwischen durch weitere Messungen in Stuttgart (400 m) ergänzt<sup>2)</sup>. Dabei stimmen die in Stuttgart bei entsprechend kleinerem Zenitabstand gefundenen Intensitäten gut mit den aus den Zugspitzemessungen berechneten Intensitäten überein.

Wir beabsichtigen noch genauere derartige Messungen und wollen hier nur kurz den Intensitätsverlauf in Luft angeben, wie wir ihn bis jetzt aus unseren Messungen kennen. Er ist in Fig. 4 eingezeichnet. Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur fanden wir in freier Luft bei einer Äquivalenttiefe von 9,88 m Wasser  $16,5 \pm 0,1$  Koinzidenzen pro Minute. An diesen Wert ist die Absorptionskurve „in Luft“ in Fig. 4 angeschlossen. Die beiden Kurven für Wasser und Luft sind somit unmittelbar miteinander zu vergleichen.

Die im logarithmischen Maßstab aufgezeichnete Absorptionskurve in Luft zeigt bei 11 m Wasseräquivalent einen deutlichen Knick. Für größere Tiefen wird die in Fig. 4 eingezeichnete Kurve durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$H \leq 11 \text{ m Wasser} \quad N_{\text{Luft}}(H) = \frac{1100}{H^{1,87}}. \quad (4)$$

Der Exponent  $\varepsilon_{\text{Luft}} = 1,87$  kann aus den vorliegenden Messungen immerhin so genau abgelesen werden, daß man seine ungefähre Gleichheit mit dem für größere Wassertiefen geltenden Exponenten in Gleichung (2) und seine deutliche Verschiedenheit von dem Exponenten in Gleichung (1) erkennt. Dabei gibt gerade die Gleichung (1) die Absorptionskurve in Wasser im äquivalenten Tiefenbereich wieder.

<sup>1)</sup> A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934. — <sup>2)</sup> A. Ehmert, unveröffentlichte Diplomarbeit in Stuttgart.

### 6. Die Absorptionskurve in Eisen.

Maass<sup>1)</sup> hat über seine Zählrohrkoinzidenzanordnung Eisenfilter gebracht und die Abnahme der Koinzidenzen mit zunehmender Filterdicke gemessen. Wir haben seine Meßpunkte in Fig. 4 rechts oben im selben Maßstab wie unsere Kurven aufgezeichnet. Bis zu 11 m Wasseräquivalent findet er eine etwas geringere Abnahme der Intensität. Aber der weitere Verlauf der Absorptionskurve nach Maass ist mit unseren Messungen in Wasser in bester Übereinstimmung.

Durch weitere Messungen, bei welchen er Eisenabsorber zwischen die Zählrohre brachte, konnte Maas zeigen, daß der Höcker, den seine Absorptionskurve bei 13 m Gesamtwasseräquivalent hat, auf die Ausbildung einer Sekundärstrahlung zurückzuführen ist. Diese besteht aus ionisierenden Teilchen mit einer maximalen Reichweite von 34 cm Eisen. Dem entspricht in Wasser bei massenproportionaler Rechnung eine Reichweite von 2,7 m.

### 7. Vergleich mit Koinzidenzmessungen anderer Autoren.

Bereits erwähnt wurde die Übereinstimmung der Messungen von Barnóthy und Forró mit unserer extrapolierten Absorptionskurve.

Clay<sup>2)</sup> hat in der Nordsee einige Messungen mit einer Dreifachkoinzidenzanordnung ausgeführt. Er hatte dabei 4,8 cm Blei zwischen den Zählrohren. Nach unseren im Abschnitt 3 mitgeteilten Messungen sollte Clay damit dieselbe Absorptionskurve wie wir finden. Dies trifft auch für größere Tiefen innerhalb der erheblichen statistischen Unsicherheit seiner Meßpunkte zu. In geringen Wassertiefen ist seine Kurve jedoch flacher. Wir vermuten, daß hier ein durch das innere Auflösungsvermögen der Zählrohre verursachter Fehler vorliegt.

Nach unseren Messungen sollte Clay mit seiner Zählrohranordnung in Meereshöhe etwa 10 Koinzidenzen in der Minute registrieren. Er findet jedoch nur 7,27. Das entspricht einer Ansprechwahrscheinlichkeit der einzelnen Zählrohre von 90%. Der Ausfall an systematischen Dreifachkoinzidenzen ist angenähert der dritten Potenz der Einzelimpulszahl der Zählrohre proportional. Diese nimmt mit der Tiefe rasch ab und der Ausfall an Koinzidenzen nimmt dementsprechend noch rascher ab. Dadurch wird die gemessene und nicht korrigierte Absorptionskurve gegenüber der wahren Absorptionskurve zu flach.

Bei unseren Messungen ist ein solcher Fehler wegen des wesentlich besseren inneren Auflösungsvermögens der Zählrohre mit Dampfzusatz

<sup>1)</sup> H. Maass, Ann. d. Phys. V, 27, 507, 1936. — <sup>2)</sup> J. Clay u. P. H. Clay, Physica Amsterdam 2, 1042, 1935.

und wegen des hohen Resteffektes unserer Zählrohre von vornherein ausgeschlossen.

Follett und Crawshaw<sup>1)</sup> finden in einem Tunnel 30 m unter Tag dieselbe Richtungsverteilung der Ultrastrahlungsintensität wie in Meereshöhe. Das Wasseräquivalent über dem Tunnel berechnen sie zu 70 m. Ihr Befund ist in bester Übereinstimmung mit unseren Messungen. Denn die Richtungsverteilung der Intensität hängt, wie wir im folgenden Abschnitt zeigen werden, eng mit dem Absorptionsexponenten  $\varepsilon$  zusammen. Dieser ist, wie im Abschnitt 5 festgestellt wurde, gerade in jenen beiden Gebieten gleich, die bei den Messungen von Follett und Crawshaw in Frage kommen. Sie weisen darauf hin, daß eine exponentielle Absorptionskurve mit ihren Ergebnissen nicht verträglich ist, daß vielmehr  $N(h)$  proportional  $h^{-2,0}$  sein müsse. Die geringe Differenz gegenüber unserem in Gleichung (2) ausgedrückten Ergebnis liegt innerhalb der Meßgenauigkeit von Follett und Crawshaw. Ferner finden sie im Tunnel etwa die doppelte Intensität vor als nach der Extrapolation der aus Richtungsmessungen an der Oberfläche gewonnenen Absorptionskurve (in Luft) zu erwarten wäre. Sie führen dies auf eine nicht massenproportionale Absorptionsäquivalenz von Luft und Erde zurück. Die durch unsere Messungen ermöglichte Deutung dieser Differenz als Übergangseffekt wird im Abschnitt 13 diskutiert.

Kolhörster<sup>2)</sup> hat in einem Bergwerk in drei Tiefen gemessen, die 500 bzw. 600 bzw. 1000 m Wasser entsprechen. Das Verhältnis der mit übereinander liegenden Zählrohren (K 90,0) in den einzelnen Tiefen gemessenen Intensitäten bestätigt innerhalb der Meßgenauigkeit Kolhörsters auch in diesem Tiefenbereich unsere in Fig. 4 eingezeichnete und durch Gleichung (2) ausgedrückte Absorptionskurve.

#### 8. Die absolute Intensität bei senkrechtem Einfall.

Die in den Gleichungen (1) bis (4) angegebenen Absorptionsfunktionen sind von dem Typus

$$N(H) = \frac{N_1}{H^\varepsilon},$$

Wir nehmen zunächst an — die Berechtigung dieser Annahme wird sich alsbald erweisen —, daß die vertikale Intensität demselben Absorptionsgesetz folgt. Hinter einem Absorptionsweg  $h$  sei also die absolute, d. h. auf

<sup>1)</sup> D. H. Follett u. J. D. Crawshaw, *Nature* **136**, 1026, 1935; *Proc. Roy. Soc. London (A)* **155**, 546, 1936. — <sup>2)</sup> W. Kolhörster, *ZS. f. Phys.* **88**, 536, 1934. — <sup>3)</sup>  $N_1$  bedeutet  $N(H = 1)$ . Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die angegebenen Funktionen nicht bis zu  $H = 1$  gelten.

Flächeneinheit, Zeiteinheit und Raumwinkeleinheit bezogene vertikale Intensität:

$$J(h) = \frac{J_1}{h^\varepsilon}. \quad (5)$$

Für eine um den Winkel  $\alpha$  gegen den Zenit geneigte Richtung wird in der Tiefe  $H$  der Absorptionsweg  $h = H/\cos \alpha$ . Somit

$$J(H, \alpha, \varepsilon) = \frac{J_1}{H^\varepsilon} \cdot \cos^\varepsilon \alpha. \quad (6)$$

Die Gleichung (6) tritt an die Stelle der  $\Phi(\mu, H, \alpha)$ -Funktion in den Zählrohr- bzw. Koinzidenztheorien von Tuwim<sup>1)</sup> und Jánossy<sup>2)</sup>, in welchen von der Absorption nach  $e$ -Funktionen ausgegangen wurde.

Die Zählfläche der Apparate hängt im allgemeinen vom Zenitwinkel und vom Azimut der Einfallsrichtung ab. Die Funktion  $F(\alpha)$  gebe die über alle Azimute gemittelte Fläche für den Zenitwinkel  $\alpha$  an. Sie kann für jede Koinzidenzanordnung bestimmt werden. Für unsere Apparatur haben wir  $F(\alpha)$  für verschiedene  $\alpha$  bestimmt, indem wir jeweils bei sieben verschiedenen Azimuten die Zählfläche stereometrisch konstruierten und dann durch graphische Integration das Mittel über alle Azimute bildeten. Das Ergebnis ist in Fig. 5 dargestellt. In einer zweiten Abszissen-skala ist dort auch die Funktion  $\sec \alpha$  angegeben, so daß die Güte der Ausblendung leicht überblickt werden kann.

Nach Gleichung (6) sind (bei der Ansprechwahrscheinlichkeit 1) mit einer durch  $F(\alpha)$  charakterisierten Apparatur in der Tiefe  $H$

$$N(H) = \frac{2\pi \cdot J_1}{H^\varepsilon} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi/2} F(\alpha) \cdot \cos^\varepsilon \alpha \sin \alpha \cdot d\alpha \frac{J_1}{H^\varepsilon} \cdot K. \quad (7)$$

Koinzidenzen pro Zeiteinheit zu erwarten. Dabei ist vorausgesetzt, daß  $F(\alpha)$  für alle  $\alpha$  verschwindet, bei welchen  $H \cdot \sec \alpha$  nicht in den Tiefenbereich fällt, in dem die Absorption durch  $\varepsilon$  charakterisiert ist.

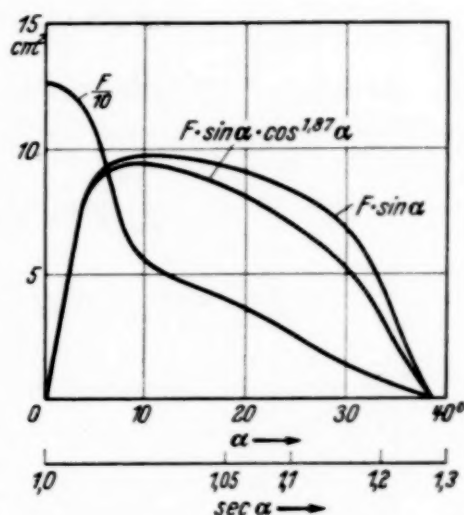


Fig. 5. Die Funktion  $F(\alpha)$  — aufgetragen ist  $F/10$  — und  $F(\alpha) \cdot \sin \alpha \cdot \cos^{1,87} \alpha$  für die bei unseren Messungen benutzte Zählrohanordnung.

<sup>1)</sup> L. Tuwim, Berliner Ber. 1932, S. 91, 360 und 830. — <sup>2)</sup> L. Jánossy, ZS. f. Phys. 101, 129, 1936; 104, 68, 1936.

Hinter mehr als 45 m Wasseräquivalent ist nach den experimentellen Ergebnissen  $\varepsilon$  konstant. Hier fällt somit die genannte Beschränkung der Ausblendung weg und das Integral  $K$  ist vollständig von der Tiefe unabhängig. Dies bedeutet, daß man mit jeder beliebigen Ausblendung dieselbe Absorptionskurve mißt, die gleichzeitig die Absorptionskurve bei senkrechtem Einfall ist. Damit ist der Ansatz in Gleichung (5) gerechtfertigt.

Das Integral  $K$  in Gleichung (7) wurde für unsere Apparatur durch graphische Integration der in Fig. 5 dargestellten Funktion gewonnen. Wir fanden

$$\text{für } \varepsilon = 1,56 \quad K_{1,56} = 28,15 \text{ cm}^2, \quad (8)$$

$$\text{für } \varepsilon = 1,87 \quad K_{1,87} = 27,63 \text{ cm}^2. \quad (9)$$

Die absoluten Vertikalintensitäten ergeben sich aus den Gleichungen (1) und (8) bzw. aus (2) und (9) in ihrer Tiefenabhängigkeit zu

$$\text{für } 10 \leq h \leq 43 \text{ m Wasser} \quad J_{\text{Wasser I}}(h) = \frac{23,4}{h^{1,56}} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min.}} \quad (10)$$

$$\text{für } h \geq 45 \text{ m Wasser} \quad J_{\text{Wasser II}}(h) = \frac{78,5}{h^{1,87}} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min.}} \quad (11)$$

Die absolute Intensität in Luft ist nach Gleichung (4) und (9) für  $h \geq 11 \text{ m Wasseräquivalent}$

$$J_{\text{Luft}}(h) = \frac{39,8}{h^{1,87}} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min.}}$$

### 9. Die Ionisation durch die Ultrastrahlung.

Für eine Kugel mit dem Radius  $r = 1 \text{ cm}$  ist  $F(\alpha) = \pi \text{ cm}^2$ . Die Zahl der diese Kugel in der Zeiteinheit passierenden Teilchen ist nach Gleichung (7) in der Tiefe  $H$

$$N_k(H) = \frac{2\pi^2 \cdot J_1}{H^\varepsilon} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi/2} \cos^\varepsilon \alpha \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = \frac{2\pi^2 J_1}{(\varepsilon + 1)H^\varepsilon}.$$

Die mittlere Weglänge dieser Teilchen in der Kugel ist, wie eine einfache Rechnung zeigt,  $\frac{4}{3} \text{ cm}$ . Die spezifische Ionisation der Teilchen sei  $k$  Ionenpaare pro cm Normalluft, dann werden in der Zeiteinheit im  $\text{cm}^3$

$$I(H) = \frac{2\pi k}{(\varepsilon + 1)} \cdot \frac{J_1}{H^\varepsilon} \quad (12)$$

Ionenpaare gebildet.

Sofern  $k$  eine von der Tiefe unabhängige Konstante ist, wird man mit der Ionisationskammer dieselbe Absorptionskurve finden wie mit einer Koinzi-

denzapparatur. Gleichung (12) hat in dieser einfachen Form nur in dem Bereich  $H \geq 45$  m Wasser Gültigkeit. Die Umrechnung für geringere Tiefen soll hier nicht wiedergegeben werden.

#### 10. Die Ionisationsmessungen des Bodenseelaboratoriums.

Die Messungen von Weisedel<sup>1)</sup> mit der großen Bodenseebombe von Regener geben von 50 bis zu 245 m Wasseräquivalent zur Zeit die genaueste Tiefenabhängigkeit der Ionisation, jedoch einschließlich der nicht genau bekannten Restionisation dieser Hochdruckkammer.

Unter der Voraussetzung, daß die mittlere spezifische Ionisation von der Tiefe unabhängig ist, können wir nach den Ausführungen in Abschnitt 9 unsere Absorptionsfunktion nach Gleichung (10) auf die Ionisation der Ultrastrahlung übertragen und haben so die Möglichkeit, aus zwei beliebigen Meßpunkten Weisedels die Restionisation seiner Kammer zu berechnen. Aus der Ionisation von 4,820 bzw. 0,682 Volt/h in 71,6 bzw. 243,4 m Tiefe berechnen wir so die Restionisation zu  $R_W = 0,215$  V/h, während Weisedel 0,25 Volt/h als wahrscheinlichsten Wert annahm<sup>2)</sup>. Seine für die Ionisation durch Ultrastrahlung angegebenen Werte sind also alle um 0,035 Volt/h zu nieder.

In Fig. 6 sind die Logarithmen der verbesserten Werte gegen die Logarithmen der Äquivalenttiefen aufgetragen. Man sieht, daß alle Meßpunkte, deren Unsicherheit nur 1 % des jeweiligen Wertes beträgt, innerhalb

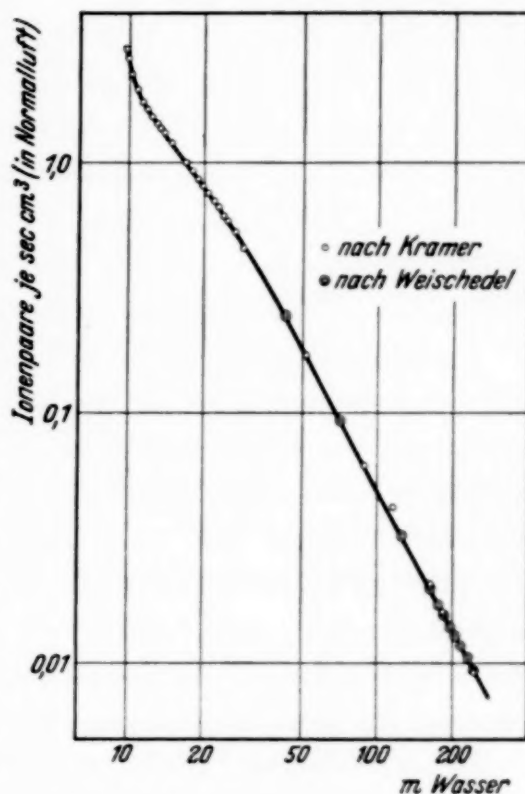


Fig. 6. Die Ionisation der Ultrastrahlung nach den Messungen des Bodenseelaboratoriums.

<sup>1)</sup> F. Weisedel, ZS. f. Phys. **101**, 732, 1936. — <sup>2)</sup> Aus dem Vergleich seiner Messungen mit denen von Corlin (Annals of the Observatory Lund Nr. 4, 1934) berechnet Weisedel  $R = 0,20$  V/h. Dieser mehr experimentelle Wert stimmt mit dem von uns gefundenen besser überein. Aber er ist aus experimentellen Gründen mit einer nicht leicht zu überblickenden Unsicherheit behaftet.

der Meßgenauigkeit auf der eingezeichneten Geraden liegen. Diese wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$H \geq 45 \text{ m Wasser, } I_W(H) = \frac{14180}{H^{1,87}} \text{ Volt/Stunde.} \quad (13)$$

Zur Bestimmung der Restionisation wurden nur zwei der Punkte benutzt. Die so bestimmte Restionisation ist auf Veränderung des Exponenten  $\varepsilon = 1,87$  sehr empfindlich. Schon bei kleinen Änderungen der Restionisation liegen aber die auf einen sehr großen Tiefenbereich verstreuten Meßpunkte nicht mehr auf einer Geraden.

Da die Potenzfunktion mit dem aus unseren Zählrohrmessungen bestimmten Exponenten so gut erfüllt wird, darf man wohl schließen, daß die mittlere spezifische Ionisation der Teilchen in dem oben vorausgesetzten Maß von der Tiefe unabhängig ist. Auch unsere im Abschnitt 3 mitgeteilten Beobachtungen über den Anteil weicher Sekundärteilchen in verschiedenen Tiefen sprechen sehr dafür.

Die Messungen von Kramer<sup>1)</sup> mit Regeners kleiner Bodenseebombe umfassen insbesondere die geringeren Tiefen zwischen 9,62 und 30 m Wasseräquivalent. Da auch einige Messungen in großen Tiefen vorliegen, können wir jetzt wie oben die Restionisation dieser Kammer genauer bestimmen. Aus der Ionisation von 1,161 bzw. 0,2972 Volt pro  $\frac{1}{3}$  Stunde bei 50,8 bzw. 240,6 m Wasseräquivalent finden wir  $R_K = 0,250 \text{ Volt pro } \frac{1}{3} \text{ Stunde}$ , während Kramer selbst 0,282 Volt pro  $\frac{1}{3}$  Stunde vermutet hatte. Die von Kramer für die Ultrastrahlung angegebenen Ionisationswerte sind demnach um 0,032 Volt pro  $\frac{1}{3}$  Stunde zu klein.

Die verbesserten Werte sind ebenfalls in Fig. 6 eingezeichnet. In größeren Tiefen gilt innerhalb der hier geringeren Meßgenauigkeit:

$$H \geq 45 \text{ m } I_K(H) = \frac{4233}{H^{1,87}} \frac{\text{Volt}}{\frac{1}{3} \text{ Stunde}}. \quad (14)$$

Mit dem von Kramer angegebenen Umrechnungsfaktor geht (14) über in

$$H \geq 45 \text{ m } I(H) = \frac{269}{H^{1,87}} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^3 \text{ Normalluft}}. \quad (14a)$$

Eine entsprechende Umrechnung der Ionisation in der großen Bodenseebombe ist nicht unabhängig möglich, da für diese Kammer die Druckabhängigkeit der Ionisation nicht bekannt ist. Mit dieser Kammer sollte lediglich der genaue Verlauf der Absorptionskurve in großen Tiefen gemessen werden.

<sup>1)</sup> W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933.

Kramer ging bei der Analyse seiner Absorptionskurve von der nahe-  
liegenden Annahme aus, daß die Absorption der Ultrastrahlung nach  
 $e$ -Funktionen erfolge, wie man es bei Gammastrahlen gewohnt ist und daß  
die tatsächliche Absorptionskurve als Summe der Absorptionskurven  
verschiedener Komponenten anzusehen sei, die jeweils durch einen be-  
stimmten Absorptionskoeffizienten charakterisiert sind. Er bestimmte  
dann zunächst die wegen der beschränkten Wassertiefe nicht direkt erfaßbare  
Restionisation seiner Kammer aus der Forderung, daß die nach Abzug  
dieser Restionisation verbleibende Absorptionskurve der Ultrastrahlung  
in größeren Wassertiefen möglichst genau einer  $e$ -Funktion folgen soll,  
denn es wurde angenommen, daß in diesen Tiefen nur noch die härteste  
dieser Komponenten allein von Bedeutung ist. Weischedel steigerte die  
Meßgenauigkeit in den größeren Tiefen und benötigte dann zur Wiedergabe  
seiner Kurve zwei weitere  $e$ -Funktionen. Das in der vorliegenden Arbeit  
aufgefundene Absorptionsgesetz zeigt, daß die Komponenten im Sinne  
diskreter Absorptionskoeffizienten formale Näherungen sind.

### 11. Die spezifische Ionisation der Teilchen.

Setzt man die rechten Seiten der Gleichungen (12) und (14a) gleich  
und entnimmt aus der Gleichung (11)  $J_1 = 78,5/60 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  und  
 $\varepsilon = 1,87$ , so ergibt sich die mittlere spezifische Ionisation der Teilchen in  
Normalluft zu

$$k = 94 \text{ J/cm.}$$

Dieser Wert ist nur aus Messungen in Äquivalenttiefen von 45 bis 243 m  
Wasser gewonnen.

In Meereshöhe fanden wir früher<sup>1)</sup>  $106 \pm 5 \text{ J/cm}$ . Dabei war die  
Ionisation nach Kramer eingesetzt worden und die erst jetzt bekannte  
Verbesserung für die Restionisation noch nicht berücksichtigt worden.  
Außerdem wurde die Richtungsverteilung über den Zenitwinkel von der  
Form  $J(\alpha) = J_0 \cdot \cos^2 \alpha$  angenommen. Nach den Ausführungen in Ab-  
schnitt 8 entspricht dies  $\varepsilon = 2$ . Diese Näherung ist nach Fig. 4 und nach  
Fig. 5 nicht zulässig. Eine genauere Berechnung auf den hier angegebenen  
Grundlagen liefert für Meereshöhe  $k_{10\text{m}} = 95 \text{ J/cm}$ . Die Abweichung von  
dem oben für größere Tiefen angegebenen Wert liegt innerhalb der Genauig-  
keit des Verfahrens, da graphische Integrationen erforderlich sind. Die  
etwas umständliche Rechnung soll hier nicht wiedergegeben werden.

<sup>1)</sup> A. Ehmert u. A. Trost, ZS. f. Phys. **100**, 553, 1936. In der zweiten  
Gleichung auf S. 567 sind  $I$  und  $Q$  zu vertauschen.

Ebenfalls in Meereshöhe fanden Street und Woodward<sup>1)</sup>  $100 \pm 3,7 J/cm$  und Jánossy und Kolhörster<sup>2)</sup>  $106 J/cm$  bzw. nach 10 cm Bleifilterung  $110 J/cm$ .

In der Stratosphäre finden Regener und Pfozter<sup>3)</sup>  $103 J/cm$ , also eine um 10% größere mittlere spezifische Ionisation.

Dieser Unterschied ist sehr gering. Denn man darf nicht vergessen, daß Schauer mit dem Zählrohr als einfacher Effekt, mit der Ionisationskammer jedoch entsprechend der Teilchenzahl erfaßt werden und daß die angegebenen Werte für  $k$  nur Mittelwerte sein können. Außerdem benutzten Regener und Pfozter nur ein Zählrohr, in welchem auch sehr weiche Sekundäre registriert werden können, während bei unserer Koinzidenzanordnung nur Teilchen registriert werden, die mindestens die Zählrohrwände mit  $4 g/cm^2$  durchdringen können. Die mittlere spezifische Ionisation sollte deshalb bei uns größer herauskommen.

Die Zählrohrmessungen von Regener<sup>4)</sup> im Bodensee können leider nicht zu einer entsprechenden Bestimmung der spezifischen Ionisation der Teilchen herangezogen werden. Die Zählrohre waren mit Luft gefüllt, die bei Zimmertemperatur nur einen Druck von weniger als 40 mm Hg hatte. Solche Zählrohre sprechen nicht auf alle sie durchsetzenden ionisierenden Teilchen an<sup>5)</sup>. Für die Bestimmung des Verlaufs der Absorptionskurve war dies unwesentlich. Tatsächlich zeigte Regener, daß die mit dem Zählrohr gemessene Absorptionskurve nach Abzug eines geeigneten Restwertes mit der durch Ionisationsmessungen gewonnenen Absorptionskurve in den Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

## 12. Ionisationsmessungen anderer Autoren.

Verschiedene von anderer Seite<sup>6)</sup> durchgeführte Ionisationsmessungen in größeren Wassertiefen können durch die Annahme einer geeigneten Restionisation der betreffenden Apparate zur Übereinstimmung mit unserer Absorptionskurve gebracht werden. Ebenso die Messungen von Clay<sup>7)</sup> in der Nordsee, für die er aber im Anschluß an seine Messungen im Golf von Aden<sup>8)</sup> eine andere Restionisation annimmt. Er fand dort zwischen 200 und

<sup>1)</sup> J. C. Street u. R. H. Woodward, Phys. Rev. **46**, 1029, 1934. —

<sup>2)</sup> L. Jánossy u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **93**, 111, 1934. — <sup>3)</sup> E. Regener u. G. Pfozter, Phys. ZS. **35**, 779, 1934. — <sup>4)</sup> E. Regener, Naturwissensch. **19**, 177, 1931; Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — <sup>5)</sup> H. Geiger u. F. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929. — <sup>6)</sup> R. A. Millikan, Nature **116**, 823, 1925; **121**, 19, 1928; R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926; **31**, 163, 921, 1928; **37**, 235, 1931; J. M. Benade, ebenda **42**, 290, 1932; E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 183, 1929; A. Corlin, Annals of the Observatory Lund **4**, 1934. — <sup>7)</sup> J. Clay u. C. G. t'Hooft, Physica Amsterdam **2**, 1039, 1935. — <sup>8)</sup> J. Clay, ebenda **1**, 363, 1934.

250 m Wasser einen Anstieg der Ionisation und dann bei 270 m einen starken Abfall und schließt, daß Regener für seine Messungen eine zu große Restionisation eingesetzt habe.

Nach neueren Messungen von Clay, t' Hooft, Dey und Wiersma<sup>1)</sup> in einem Bergwerk wird angegeben, daß dort die Ionisation zwischen 230 und 328 m Wasseräquivalent nahezu konstant bleibe, woraus auf das Vorhandensein einer diskreten harten Komponente geschlossen wird. Die Abweichung von unserer extrapolierten Kurve beträgt bei 328 m Tiefe etwa 100% unseres Wertes. Allerdings haben dieselben Autoren mit einer anderen Kammer bei 230 m Tiefe auch eine um etwa die Hälfte zu kleine Ionisation gemessen und können dafür keine Erklärung finden.

Wir sind dabei, unsere Koinzidenzmessungen durch schräge Messung mit Vierfachkoinzidenzen noch bis zu jenen Tiefen auszudehnen, obwohl sich aus unseren Zählrohrmessungen und insbesondere aus den Ionisationsmessungen im Bodensee keinerlei Anzeichen für ein solches Abbiegen der Absorptionskurve ergeben, wie es nach den Ergebnissen von Clay und Mitarbeitern zu erwarten wäre.

### 13. Zur Deutung der Absorptionskurve.

Besonders überraschend ist zunächst, daß die Absorptionskurve in Wasser von 45 m Wasseräquivalent an so genau durch eine bestimmte Potenzfunktion dargestellt werden kann und daß die Absorption in Luft sogar wahrscheinlich schon von 11 m Wasseräquivalent an durch dieselbe Potenzfunktion beschrieben wird.

Daß die Intensität in dem eisernen Kessel größer ist als in freier Luft, war nach den Untersuchungen von Hoffmann<sup>2)</sup>, Steinke<sup>3)</sup>, Schindler<sup>4)</sup> und anderen über die Übergangseffekte weicher Sekundärstrahlen zu erwarten. Auch die von Maass (l. c.) in Eisen nachgewiesene härtere ionisierende Sekundärstrahlung kommt, wie bereits im Abschnitt 6 bemerkt wurde, in unserer Absorptionskurve in Wasser zum Ausdruck. Es darf dabei nicht übersehen werden, daß sich auch bei diesen Messungen zwischen dem Wasser und den Zählrohren der starke Kesseldeckel aus Eisen befand. Die Auslösebedingungen für weiche Sekundäre und Schauer waren also etwa dieselben wie bei Maass.

Mit Eisenfiltern zwischen den Zählrohren findet Maass zunächst bis zu etwa 20 cm Eisen eine stärkere Absorption und schließt daraus, daß

<sup>1)</sup> J. Clay, C. G. t' Hooft, L. J. L. Dey, J. T. Wiersma, *Physica Amsterdam* **4**, 121, 1937. — <sup>2)</sup> G. Hoffmann, *Ann. d. Phys.* **82**, 413, 1927. — <sup>3)</sup> E. G. Steinke, *ZS. f. Phys.* **48**, 647, 1928. — <sup>4)</sup> H. Schindler, ebenda **72**, 625, 1931.

auch in der Luft und in der Betondecke über seinen Apparaten Teilchen dieser härteren Sekundärkomponente ausgelöst werden. Seine Messungen fallen zufällig gerade in den Tiefenbereich zwischen 10 und 12 m Wasseräquivalent, in welchem auch die Absorptionskurve in Luft diesen Knick von stärkerer zu schwächerer Absorption aufweist. Es ist deshalb noch nicht sichergestellt, daß diese Sekundärkomponente in Luft in vergleichbarer Intensität wie in Eisen in Erscheinung tritt. Eine Wiederholung einiger der Messungen von Maass mit einer schräg aufgestellten Koinzidenzanordnung kann hier endgültige Klarheit schaffen.

Die Differenz zwischen der Absorptionskurve in Luft und der in Wasser oder Eisen ist demnach bis zu 13 m Wasseräquivalent als Übergangseffekt verständlich. Man gewinnt aus Fig. 4 den Eindruck, daß dieser Übergangseffekt nach etwa 3 m Wasser im Gleichgewicht ist. Die Reichweite von 34 cm Eisen entspricht 2,7 m Wasser.

Nun wächst aber das Verhältnis der Intensität in Wasser zu der in Luft mit größeren Wassertiefen immer noch langsam an und bleibt erst nach 35 m Wasser in einer Gesamttiefe von 45 m konstant. Wir sind der Ansicht, daß man es *hier mit einem weiteren Übergangseffekt* zu tun hat. Dieser muß auf Sekundäre zurückgeführt werden, die in Wasser eine Reichweite von 35 m haben und in Wasser in erheblich größerer Zahl ausgelöst oder (eventuell durch Tertiäre) registriert werden als in Luft.

Eine weitere Stütze für diese Auffassung sehen wir in einer Beobachtung von Clay<sup>1)</sup>. Er fand in Meereshöhe hinter einem Panzer von 56 cm Eisen mit Zählrohrkoinzidenzen einen Barometereffekt von 2,6%/cm Hg für die um die Vertikale einfallenden Einzelteilchen und von 2,5%/cm Hg für Schauer. Die Atmosphäre und der Panzer haben zusammen ein Wasseräquivalent von 14,6 m Wasser. In dieser Tiefe wäre nach der Absorptionskurve in Eisen ein Barometereffekt von 1,06%/cm Hg zu erwarten, wenn man es mit reiner Absorption ohne die genannten Sekundären zu tun hätte. Die letzteren täuschen, wenn man sie nicht beachtet, eine geringere Absorption der Primären vor. Clay betrachtete alle von ihm registrierten Teilchen als Primäre, da sie zwischen den Zählrohren 4,5 cm Blei durchdringen mußten. Daß dieser Schluß nicht berechtigt ist, zeigten inzwischen die Messungen von Maass.

Da die harten Sekundären offenbar in Luft weniger in Erscheinung treten, wird die Absorptionskurve in Luft auch annähernd die Absorptionskurve der Primären darstellen. Bei dem hinter einem starken Eisenpanzer beobachteten Barometereffekt kann es sich nur um einen Einfluß der Luft-

<sup>1)</sup> J. Clay, Physica Amsterdam 3, 646, 1936.

druckschwankungen auf die Intensität der in das Eisen eintretenden Primären handeln, denn die Auslösebedingungen für Sekundäre im Eisen bleiben ja unverändert. Der Barometereffekt der in das Eisen eintretenden Primären beträgt bei Clay nach der Absorptionskurve in Luft  $2,5\%/cm$  Hg. Dies ist gerade der von Clay hinter dem Panzer sowohl für die einzelnen Teilchen als auch für die Schauer beobachtete Barometereffekt. Man wird deshalb vermuten, daß auch die Schauer vorwiegend von diesen Sekundären ausgelöst werden.

Auch die verhältnismäßig geringe Tiefenabhängigkeit des Verhältnisses der Intensität der Schauer zu derjenigen der Einzelteilchen und der Umstand, daß in allen Tiefen ein gleicher Bruchteil der Teilchen in 5 cm Blei stecken bleibt, sprechen für einen solch engen Zusammenhang zwischen den harten Sekundären und den Schauern.

Der von Clay gemessene Effekt, für welchen er keine Erklärung finden konnte, dürfte also unsere Vorstellung vom Übergangseffekt größerer Reichweite bestätigen und so eine natürliche Erklärung finden.

Falls die harten Sekundären bei einer Reichweite von 35 m Wasser selbst unmittelbar ionisieren, genügen schon sehr wenige solche Teilchen um den beobachteten Übergangseffekt hervorzurufen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß es in diesem Fall genügt, wenn auf etwa 130 in Luft in einer bestimmten Tiefe registrierte Teilchen in einer Schicht von 1 m Wasser die Auslösung eines einzigen solchen Sekundärteilchens kommt. Falls man es aber mit nicht unmittelbar ionisierenden Teilchen wie Neutronen oder Neutrini oder mit Gammaquanten zu tun hat, die alle nur durch Tertiäre registriert werden können, müssen sie in wesentlich stärkerem Maß erzeugt werden.

Es ist zu hoffen, daß weitere Messungen in größeren Tiefen mit stärkeren Bleischichten zwischen den Zählrohren und mit Filtern aus verschiedenen Materialien über den Zählrohren zur weiteren Klärung dieser Frage führen.

Abgesehen von diesen Sekundäreffekten scheint nach unseren Messungen die Absorption der harten Komponente lediglich durch den von der Tiefe unabhängigen Absorptionsexponenten  $\varepsilon = 1,87$  charakterisiert zu sein. Damit tritt die Einheitlichkeit dieser Komponente erstmalig eindeutig und überzeugend in Erscheinung.

Wie ist nun das unerwartete Auftreten einer Potenzfunktion zu erklären? Die Absorptionskurven für Gammastrahlen sind e-Funktionen, denn die Zahl  $dN$  der im Wegelement  $dh$  absorbierten Quanten ist der Anzahl der dort vorhandenen Quanten proportional. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quant längs einer Wegeinheit absorbiert wird, eben der Absorptionskoeffizient, ist dabei vom bereits zurückgelegten Weg im Absorber unab-

hängig. Wäre diese Wahrscheinlichkeit außerdem noch der durchlaufenen Schichtdicke umgekehrt proportional, also  $\mu = \varepsilon/h$ , so würde wirklich die Potenzfunktion  $N = N_1/h^\varepsilon$  als Absorptionsfunktion herauskommen. Kleine Schichtdicken müßten dann jedoch vom Geltungsbereich dieser Formeln ausgeschlossen werden.

Es wäre denkbar, daß bei der primären harten Komponente der Absorptionskoeffizient eine Funktion der mittleren Teilchenenergie ist. Diese kann durch Ionisation und Sekundärenbildung mit der Tiefe abnehmen, so daß schließlich von einer gewissen Tiefe an zufällig  $\mu(h) = \varepsilon/h$  sein könnte.

Wahrscheinlich hängt aber die unerwartete Form der Absorptionskurve eng mit der Energieverteilung der Primären der harten Komponente zusammen. Blackett<sup>1)</sup> findet, daß die Energieverteilung der positiv und der negativ geladenen Teilchen im Energiebereich zwischen  $3 \cdot 10^9$  und  $2 \cdot 10^{10}$  e-Volt annähernd durch die Gleichung  $N(E)$  proportional  $E^{-2}$  wiedergegeben werden kann. Eine genauere Untersuchung dieser Deutung der Absorptionskurve soll in einer anderen Arbeit durchgeführt werden. Dort werden wir auch den Breiteneffekt der harten Komponente behandeln. Dieser zeigt, daß diese Komponente primär aus elektrisch geladenen Korpuskeln besteht.

Zu einer interessanten Deutung der harten Komponente kommen Barnóthy und Forró (l. c.) auf Grund ihrer Richtungsmessungen in einem Bergwerkstollen. Sie fanden in einer Tiefe von 830 m Wasseräquivalent verhältnismäßig viele Schauer und schließen an Hand von überzeugenden Überslagsrechnungen, daß zumindest sehr viele der registrierten Teilchen als Schauerteilchen anzusprechen sind.

Ferner berechnen sie aus ihren Messungen einen Absorptionskoeffizienten von  $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{g}$ , welcher der die Schauer auslösenden Strahlung zuzuschreiben ist. Kolhörster (l. c.) berechnet aus seinen Messungen unter 500 m Wasseräquivalent einen Absorptionskoeffizienten von  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{g}$ . Barnóthy und Forró nehmen deshalb an, daß in diesen Tiefen eine einheitliche durch diesen Absorptionskoeffizienten charakterisierte Komponente vorliegt.

Wenn jedes Teilchen dieser Komponente bei der Auslösung eines Schauers vollständig abgestoppt wird, folgt aus diesem Absorptionskoeffizienten der Wirkungsquerschnitt der Schauererzeugung zu  $0,7 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ . Heisenberg erwartet den Wirkungsquerschnitt der Neutrini für die Schauererzeugung als nicht viel unter  $10^{-26} \text{ cm}^2$ . Deshalb vermuten Bar-

<sup>1)</sup> P. M. S. Blackett u. R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 573, 1936; P. M. S. Blackett, ebenda **159**, 1, 1937.

nóthy und Forró, daß die harte Komponente primär wahrscheinlich aus Neutrini bestehe, die bei den von der weichen Komponente ausgelösten Schauern entstehen könnten.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß die Primären offensichtlich nicht ionisieren. Denn die registrierten Teilchen sollen ja zum größten Teil Schauerteilchen sein, während die Primären in einer um Größenordnungen höheren Intensität vorhanden sein sollten als die Schauerteilchen. Allerdings nur, wenn man voraussetzt, daß die Primären bei der Auslösung eines Schauers vollständig absorbiert werden und sonst keine harten Sekundären erzeugen.

Daß der wirkliche Absorptionsvorgang nicht so einfach sein kann, geht schon aus den hier besprochenen Übergangseffekten und aus der Tatsache hervor, daß die Absorptionskurve gar keine e-Funktion ist. Der formale Absorptionskoeffizient, definiert als  $\mu = - (dN/dh)/N$  wird bei unserer Absorptionsfunktion — wie bereits gezeigt wurde —  $\mu(h) = \varepsilon/h = 1,87/h$ . In einer Tiefe  $h = 830$  m Wasseräquivalent erwarten wir also einen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{830} = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{g}$ , fast genau den Wert, den Barnóthy und Forró für diese Tiefe angeben. Er erscheint aber nun nicht mehr als Charakteristikum einer Komponente, sondern als eine formal berechnete Größe, die von der Tiefe abhängig ist. Er wird deshalb nicht die geeignete Grundlage für weitgehende Schlüsse über die Natur der Strahlung in diesen Tiefen sein. Um so mehr, als der offenbar auch bis zu diesen Tiefen konstante Absorptionsexponent  $\varepsilon$  annehmen läßt, daß die Primären in den großen Tiefen noch von gleicher Art sind, wie in ziemlich geringen Tiefen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Bodenseelaboratorium des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich für sein reges förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlichst. Ebenso danke ich den Herren Dr. Ing. F. Weischedel, Studienreferendar W. Rau und Bootsführer A. Ainser für viele wertvolle Hilfe bei den Arbeiten auf dem See.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für sachliche und persönliche Beihilfen. Die Arbeiten des Bodenseelaboratoriums wurden durch die Robert Bosch-Stiftung in Stuttgart und durch Herrn Generaldirektor Helmut Junghans in Schramberg im Schwarzwald in dankenswerter Weise gefördert.

*Friedrichshafen*, Bodenseelaboratorium des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Stuttgart.

## Autorenregister.

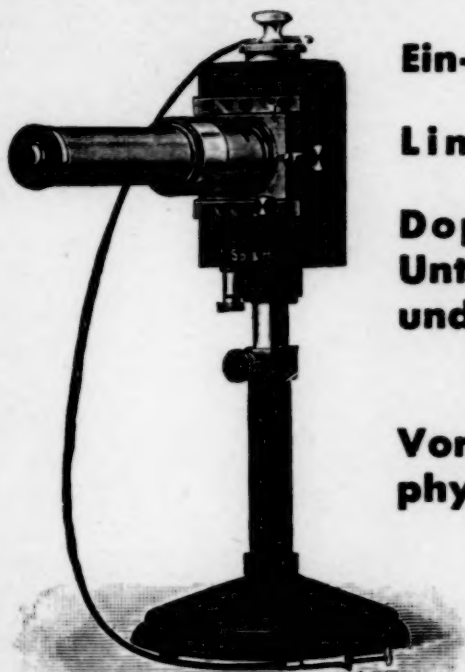
- Bär, Werner s. Güntherschulze, A.  
 Banerjea, G. B. und Mishra, B. Untersuchungen von Raman-Verschiebungen bei Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Lösungen. S. 669.  
 Bászel, Karl. Beitrag zum theoretischen Problem der Foucault-Ströme. S. 343.  
 Berndt, W. s. Suhrmann, R.  
 Bertl, Ernst, Obořil, Franz und Sitte, Kurt. Versuche über künstliche Radioaktivität mit niedrigen Spannungen. S. 463.  
 Betz, Hans s. Güntherschulze, A.  
 Bothe, W. und Gentner, W. Atomumwandlungen durch  $\gamma$ -Strahlen. S. 236.  
 Çelebi, Münif. Über die Umwandlung des amorphen in kristallinen Kohlenstoff. S. 702.  
 Deile, Otto. Über den Rotationsisotopieeffekt im Bandenspektrum Cadmiumhydrid-deuterid. S. 405.  
 Ehmert, Alfred. Die Absorptionskurve der harten Komponente der kosmischen Ultrastrahlung. S. 751.  
 Elg, Sven. Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von Quarz und Neumessung der  $K\alpha$ -Wellenlängen der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag. S. 315.  
 Engl, J. und Katz, J. Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. III. S. 1.  
 Fierz, M. s. Pauli, W.  
 Funke, Gösta W. und Lindholm, Einar. Über das Spektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot. S. 518.  
 Geiger, Karl. Ein neuer Effekt bei der Glimmentladung in Argon. S. 17.  
 Gentner, W. s. Bothe, W.  
 Gerö, L. s. Schmid, R.  
 Görlich, P. Über die Natur der Sperrschicht von Selensperrschichtzellen. S. 373.  
 Goos, F. Die optischen Konstanten dünner Goldschichten aus Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen von Ultrarot bis Ultraviolett. S. 606.  
 Güntherschulze, A. Vergleich der Kathodenzerstäubung von Kupfer in leichtem mit der in schwerem Wasserstoff. S. 371.  
 — und Bär, Werner. Der Übergang der gewöhnlichen Glimmentladung in die Spritzentladung bei zunehmender Dicke der auf Al elektrolytisch erzeugten Oxydschichten. S. 662.  
 — und Betz, Hans. Vergleich der Kathodenzerstäubung reiner und oxydbedeckter Magnesiumoberflächen. S. 365.  
 Gustafson, Torsten. Über die Intensitäten der Stark-Effekt Komponenten des Wasserstoffs in hohen elektrischen Feldern. S. 709.  
 Hahn, O. s. Meitner, L.  
 Hellwege, K.-H. Über rasterförmige Reflexionsgitter. S. 588.  
 Hertz, G. Zur Frage der Spannungsabhängigkeit des Zündverzuges. S. 102.  
 Heyden, Maria. Über die Feinstruktur der  $D_{\alpha}$ . S. 499.  
 Hintenberger, H. und Mattauch, J. Über die im Massenspektrometer ohne Magnetfeld beobachteten „Geister“. S. 279.  
 Hylleraas, Egil A. Theoretische Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten im Helium. S. 395.

- Jensen, H. Eigenschwingungen eines Fermi-Gases und Anwendung auf die Blochsche Bremsformel für schnelle Teilchen. S. 620.
- Kar, S. C. Die Feinstrukturformel von Sommerfeld und der Elektronenspin. S. 418.
- Katalinić, Marin. Beitrag zur Frage des sogenannten longitudinalen Lichtstreuung. S. 439.
- Katz, J. s. Engl, J.
- Kehler, Helmut. Der Einfluß von Natriumionen auf die Amalgamierbarkeit dünner Silberschichten. S. 296.
- Kovács, I. Über die Berechnung der Rotationskonstanten von zweiatomigen Molekülermen auf Grund von Störungsdaten. S. 431.
- Kramer, J. Der amorphe Zustand der Metalle. S. 675.
- Über die Struktur dünner Metallschichten. S. 692.
- Kutzner, Walther. Zur Bandenanalyse der an ZnS-Phosphoren durch  $\alpha$ -Strahlen erregten Szintillationsspektren. S. 551.
- Lindholm, Einar s. Funke, Gösta W.
- Luft, K. F. s. Meißner, K. W.
- March, Arthur. Statistische Metrik und Quantenelektrodynamik. S. 49.
- Die Gravitationsenergie des Photons. S. 291.
- Zur Theorie der Kernkräfte. S. 532.
- Mattauch, J. s. Hintenberger, H.
- Maurer, W. und Mehnert, K. Messung des Wirkungsquerschnitts für die Anregung der Na-D-Linie bei Na-Ionenstoß auf Helium. S. 453.
- Mehnert, K. s. Maurer, W.
- Meißner, K. W. und Luft, K. F. Das magnetische Kernmoment des Kaliums ( $K^{39}$ ). S. 362.
- Meitner, L., Hahn, O. und Strassmann, F. Über die Umwandlungsreihen des Urans, die durch Neutronenbestrahlung erzeugt werden. S. 249.
- Mierdel, G. und Steenbeck, M. Säulenzündung und Townsendsche Theorie. S. 311.
- Mishra, B. s. Banerjea, G. B.
- Mrozowski, S. Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes. III. S. 458.
- Müller, Erwin W. Beobachtungen über die Feldemission und die Kathodenzerstäubung an thoriertem Wolfram. S. 132.
- Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden. S. 541.
- Nernst, W. Weitere Prüfung der Annahme eines stationären Zustandes im Weltall. S. 633.
- Neugebauer, Th. Zu dem Problem des Kugelblitzes. S. 474.
- Norling, Folke. Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. III. Feinstruktur und Isotopieeffekte in den Chlorhydrid- und Chlordeutridspektren. Term-schema. S. 177.
- Obořil, Franz s. Bertl, Ernst.
- Ostertag, Hermann. Eine neue Behandlung der Austauscherscheinung. S. 329.
- Paehr, Hans Werner. Messung von Ionisationen in Gasen mittels Wechselstrom. S. 730.
- Papapetrou, A. Über den Diamagnetismus des Elektronengases. S. 9.
- Pauli, W. und Fierz, M. Über das H-Theorem in der Quantenmechanik. S. 572.
- Puschner, Manfred. Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen. II. S. 597.
- Redlich, Otto. Über den Gültigkeitsbereich des Wärmesatzes von Nernst. Bemerkung zu einer Abhandlung von Herrn H. Schmolke. S. 539.
- Renninger, M. „Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungerscheinung bei Raumgitterinterferenzen. S. 141.
- Rexer, Ernst. Untersuchungen am langwelligen Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorption von Alkali-Halogenid-Kristallen. S. 70.
- Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen. S. 93.

- Rogowski, W. und Wallraff, A. Raumladungs- oder Ionendurchschlag? S. 212.
- Schenk, Peter W. Über ein neues Absorptionsspektrum des zweiatomigen Schwefels. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Heinrich Cordes. S. 271.
- Schmid, R. und Gerö, L. Zur Vervollständigung des Termschemas von Kohlenoxyd. II. S. 205.
- Schmidt, Richard W. Über den Zusammenhang zwischen Emissionsverteilung und Wärmeableitung im Lichtbogen, sowie einige Beobachtungen über die Emission im Funken. S. 35.
- , Th. Über die magnetischen Momente der Atomkerne. S. 358.
- , Werner s. Wiedmann, Gebh.
- Scholz, Ewa. Über die Auslöschung der Joddampffluoreszenz in magnetischen Feldern. S. 230.
- Simon, Ivan. Eine Methode zur Messung elastischer Konstanten ferromagnetischer Stoffe. S. 379.
- Sitte, Kurt s. Bertl, Ernst.
- Soller, Theodor. Das Verhalten der Bitterschen Streifen unter elastischen Verzerrungen. S. 485.
- Steenbeck, M. s. Mierdel, G.
- Strassmann, F. s. Meitner, L.
- Suhrmann, R. und Berndt, W. Bemerkungen zu der Arbeit von V. Middel: „Lichtelektrische Messungen an metallischem Antimon“ im Bd. 105, S. 358 dieser Zeitschrift. S. 354.
- Thatte, V. N. und Thosar, B. V. Die Raman-Spektren der Säurebromide. S. 423.
- Thosar, B. V. s. Thatte, V. N.
- Ungar, Georg. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung optisch sensibilisierter Halogensilberschichten bei tiefer Temperatur. S. 322.
- Vegard, L. Intensitätsänderungen der grünen und roten Sauerstofflinien und das Auftreten des s-Systems im Nordlicht und Nachthimmellicht. S. 108.
- Wallraff, A. s. Rogowski, W.
- Wiedmann, Gebh. und Schmidt, Werner. Über das Bogenspektrum des Quecksilbers im Infrarot. S. 273.
- Wolter, H. Berichtigung zu der Arbeit „Zur Optik dünner Metallfilme“. S. 540.

# Spindler & Hoyer G.m.b.H.

Mechanische u. optische Werkstätten / Göttingen 8



**Ein- u. Zweifaden-Elektrometer**

**Lindemann-Elektrometer**

**Doppel-Monochromator für Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Lichtbereich nach Prof. R. W. Pohl**

**Vorführungsapparate für den physikalischen Unterricht nach Prof. R. W. Pohl**

Verlangen Sie unsere Listen

## Subharmonic functions. By Tibor Radó. V, 56 Seiten. 1937.

(„Ergebnisse der Mathematik“, Band V, Heft 1.) RM 6.60; Bandpreis RM 5.94

Contents: Definition and preliminary discussion. — Integral means. — Criteria and constructions. — Examples. — Harmonic majorants. — Representation in terms of potentials. — Analogies between harmonic and subharmonic functions. — References.

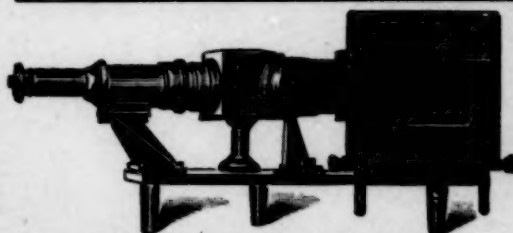
In den letzten Jahren hat sich immer mehr gezeigt, daß ein großer Teil von wichtigen Schlußmethoden der Analysis im Grunde auf Sätzen über subharmonische Funktionen beruht. In dem vorliegenden Bericht wird eine Übersicht über die Theorie dieser wichtigen Funktionsklasse gegeben und gezeigt, in welcher Weise sie Anwendungen auf verschiedene Probleme der Analysis findet. Der Verfasser, der selbst an der Entwicklung dieser Theorie wesentlichen Anteil hat, war bestrebt, ein für einen möglichst großen Kreis von Mathematikern brauchbares Nachschlagewerk zu schaffen.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

## Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Feuerbachstraße 26 (frühere Feldstraße 10)

### Physikalisch-optische Instrumente



Quarz-Spektrograph (Modell B)

wie  
**Spektral-Apparate, Spektrometer, Spektrographen mit Glas-Quarz- und Fluorit-Optik, Monochromatoren für das sichtbare, ultraviolette und ultrarote Gebiet, Röntgen-Spektrographen und -Röhren nach Prof. M. Siegbahn, Linsen und Prismen usw. aus Glas, Quarz, Fluorit, Kalkspat usw. zu billigsten Preisen**